

Российская Академия наук
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова

На правах рукописи

ВИНОКУРОВА МАРИНА ВИКТОРОВНА

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРА И ДИОКСИДА СЕРЫ
С ОКСИДАМИ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ, ЦИНКА И КАДМИЯ**

02.00.04 — физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1992

Работа выполнена в Институте новых химических проблем РАН (Черноголовка).

Научный руководитель — доктор химических наук, профессор **В. И. Евдокимов**.

Официальные оппоненты: член-корреспондент РАН, профессор **В. Б. Лазарев**; доктор технических наук, профессор **С. Л. Стефанюк**.

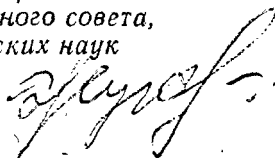
Ведущая организация — Институт физики твердого тела РАН.

Защита состоится 29 октября 1992 г. в 10⁰⁰ час. на заседании Специализированного совета К 002.37.02 по присуждению ученой степени кандидата химических наук в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН по адресу: 117071, ГСП-1, Москва, В-71, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Автореферат разослан 23 сентября 1992 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета,
кандидат химических наук

 **ЖУКОВ Э. Г.**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Ограниченность запасов легкообогатимых мономинеральных руд и необходимость вовлечения в промышленную переработку бедного полиметаллического сырья, не поддающегося обогащению способами, основанными на механическом вскрытии и последующем разделении компонентов, требуют использования комбинированных способов обогащения. Эти способы должны включать, наряду с традиционными, процессы химического разложения и разделения. Примером могут служить получившие широкое распространение методы хлорной металлургии. Их применение в процессах комплексной переработки руд редких и цветных металлов позволяет осуществлять максимально полное извлечение ценных компонентов.

Наиболее экономичными и высокоэффективными являются методы, основанные на процессах хлоридовозгонки, под которой понимают переход вещества из конденсированной фазы в газовую в виде хлоридов. Перспективность применения этих методов показана рядом исследований. Однако возможность использования процессов хлоридовозгонки для целей обогащения сдерживается недостаточностью знаний закономерностей протекания сложных реакций "газ - твердое тело".

Механизм взаимодействия "газ - твердое тело", к которому относятся процессы хлорирования, определяются, с одной стороны, физико-химическими свойствами твердого вещества, с другой - составом и свойствами газовой фазы. Этим объясняется необходимость исследования влияния свойств твердого тела и газовой фазы на скорость и другие кинетические параметры процесса.

В качестве объектов исследования были выбраны оксиды металлов - наиболее частые компоненты полиметаллического сырья, а также обычно содержащийся в технологических газах диоксид серы.

Целью работы являлось исследование закономерностей взаимодействия хлора и смеси хлора с SO_2 с оксидами галлия, индия, цинка и кадмия. На примере SO_2 предстояло выяснить причины и характер влияния состава газовой фазы на хлорирование оксидов, а также предложить способы целенаправленного воздействия на процесс, обеспечивающие максимальную скорость хлоридовозгонки.

Научная новизна работы

1. Впервые исследована кинетика хлорирования газооб-

разным Cl_2 в присутствии SO_2 , Ga_2O_3 , In_2O_3 , ZnO и CdO . Установлена зависимость скорости хлорирования от концентрации SO_2 в газовой фазе.

2. Впервые исследовано взаимное влияние Cl_2 и SO_2 в процессе хемосорбции на поверхности Ga_2O_3 , In_2O_3 , ZnO и CdO . Выявлены закономерности зарядки поверхности оксидов при хемосорбции.

3. Показано, что в присутствии сорбированного SO_2 происходит повышение концентрации свободных электронов в поверхностном слое оксидов, приводящее к увеличению количества сорбирующегося Cl_2 и образующихся хлоридов.

4. Обнаружена корреляция закономерностей хемосорбции и кинетики хлорирования оксидов с их электрофизическими свойствами и положением элемента, образующего оксид, в Периодической таблице. При переходе от Ga_2O_3 к In_2O_3 и от ZnO к CdO облегчается удаление кислорода из поверхностного слоя решетки оксидов, возрастает их электропроводность, увеличивается количество хемосорбированного хлора и образующихся на поверхности хлоридов. Кинетическими исследованиями показано, что в таком же порядке происходит снижение энергии активации и увеличение скорости хлорирования оксидов.

5. Впервые исследована кинетика хлорирования $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnSO_4 , CdSO_4 . Установлено, что закономерности хлорирования сульфатов зависят от их термической стабильности.

6. Впервые рассмотрена роль сульфатов, образующихся в процессах взаимодействия оксидов с Cl_2 и SO_2 . Установлено, что увеличение скорости хлорирования оксидов в присутствии SO_2 достигается в тех случаях, когда на поверхности оксида не образуется устойчивого сульфата (Ga_2O_3) либо когда энергия активации его хлорирования ниже, чем оксида (In_2O_3). В противном случае происходит снижение скорости процесса (ZnO и CdO).

Практическая ценность. В результате исследования предложены способы целенаправленного воздействия на процессы хлорирования оксидов, заключающиеся в подборе оптимального состава газовой фазы. Определены условия достижения максимальной скорости химической перегонки хлоридов некоторых переходных металлов. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых и повышении эффективности известных процессов химического обогащения бедного полиметаллического сырья.

Атмосфера работы. Результаты работы докладывались на IX (Алма-Ата, 1986 г.) и X (Черноголовка, 1989 г.) Всесоюзных совещаниях по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле; конференции молодых ученых Ногинского научного центра (Черноголовка, 1986 г.); Всесоюзном совещании по применению химико-металлургических методов в схемах обогащения полезных ископаемых (Караганда, 1987 г.); VII Всесоюзном совещании по физикохимическому анализу (Фрунзе, 1988 г.); XII Всесоюзной конференции по химической термодинамике и калориметрии (Горький, 1988 г.).

Публикации. По материалам работы опубликовано 8 статей и 6 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 214 страницах, включает 83 рисунка и 35 таблиц. Список литературы содержит 179 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** освещена актуальность и практическая значимость выбранной темы, содержится постановка задачи исследования.

В **первой главе** приведен обзор литературных данных. Он включает в себя сведения о взаимодействии оксидов металлов с хлором и влиянии состава газовой фазы на этот процесс. Рассматриваются известные представления о кинетике и механизме хлорирования оксидов в среде газообразного Cl_2 , а также в присутствии CO и SO_2 . Изложены некоторые экспериментальные данные о хемосорбции хлора, SO_2 и O_2 на поверхности оксидов.

Обзор литературы показал, что большинство исследований, в которых рассматривается процесс взаимодействия оксидов металлов с хлором, носит прикладной характер и направлено, в основном, на решение конкретных технологических задач. Значительно меньше внимания уделяется выяснению закономерностей кинетики хлорирования, что обусловлено сложностью химических превращений, протекающих в многокомпонентных системах. Между тем успехи в целенаправленном воздействии на процессы хлорирования невозможны без исследований механизма протекания сложных реакций.

Предложенная в [1] модель хлоридовозгонки значительно

упрощает рассмотрение закономерностей хлорирования. Хлоридовозгонка отличается от процессов, протекающих с накоплением хлоридов, постоянным обновлением реакционной поверхности в результате непрерывного удаления продуктов в газовую фазу. Она включает стадии хемосорбции, формирования и перестройки поверхностного реакционного слоя, приводящего к образованию продуктов реакции, и их десорбции.

Характер начальной стадии хлоридовозгонки, хемосорбции, зависит от природы оксидов, их физико-химических свойств и состояния поверхности. Предварительная хемосорбция SO_2 на поверхности SnO_2 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , Fe_2O_3 [2,3,4] приводит к облегчению последующего поглощения хлора. Хемосорбция непосредственно предшествует процессам, приводящим к образованию продуктов реакции, и может оказывать на них существенное влияние. Присутствие CO и SO_2 в газовой фазе в ряде случаев приводит к изменению скорости и кинетических характеристик процесса хлорирования.

Предполагается, что начальной стадией хлорирования в присутствии CO является восстановление поверхности оксида. Взаимодействие оксидов со смесью Cl_2 и SO_2 изучено значительно меньше, однако известно, что, в отличие от CO , восстановление поверхности оксида металла сернистым газом не имеет места. Тем не менее скорость хлорирования в смеси Cl_2 и SO_2 значительно выше, чем в атмосфере Cl_2 . Увеличение скорости образования хлоридов в присутствии SO_2 сопровождается окислением SO_2 до SO_3 , чего не наблюдается в отсутствие хлора. Предполагается, что наблюдаемые закономерности объясняются изменением состояния поверхностного слоя оксида.

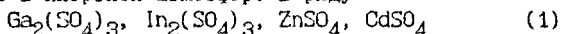
Во второй главе приведены результаты термодинамического анализа систем Me-O-Cl-S ($\text{Me}=\text{Ga}, \text{In}, \text{Zn}, \text{Cd}$) с различным соотношением исходных компонентов для температурного интервала 473 - 1473 К и давления 1 атм. Расчет равновесных составов газовой и конденсированной фаз проводился методом минимизации свободной энергии на ЭВМ IBM PC/AT по программе "Астра" [5]. Полученные результаты позволили определить предпочтительное направление протекания процесса в рассматриваемых системах.

Сопоставление расчетных соотношений парциальных давлений O_2 и Cl_2 в системах Me-O-Cl показало, что вероятность образования хлоридов возрастает при переходе от Ga к In и от Zn к Cd .

На основании анализа систем Me-O-S был сделан вывод, что в присутствии SO_2 восстановление оксидов не должно иметь места.

В системах, содержащих одновременно с оксидом Cl_2 и SO_2 , при температурах ниже 650° можно ожидать образования сульфата и хлорида соответствующего металла. Вероятность этого процесса также возрастает при переходе от Ga к In и от Zn к Cd. С повышением температуры количество сульфата в конденсированной фазе уменьшается. При избытке хлора относительно стехиометрии реакции образования сульфата и хлорида следует ожидать хлорирования сульфатов индия, цинка и кадмия.

Анализ систем с соотношением исходных компонентов, отвечающих реакциям разложения сульфатов и их хлорирования показал, что в инертной атмосфере в ряду



стабильность сульфатов возрастает. В присутствии хлора для сульфатов галлия, индия и цинка предпочтительнее протекание реакции хлорирования, для $Ga_2(SO_4)_3$ - разложения.

В третьей главе изложены методики экспериментальных исследований и получения образцов.

Хемосорбцию исследовали при температурах $23-200^\circ C$ вакуумным статическим методом (в области заполнений, не превышающих 20 % монослоя) и методом газовой хроматографии на хроматографе ЛХМ-7А (при заполнениях, близких к монослою). Одновременно с сорбцией газа в статических условиях регистрировали относительное изменение электропроводности оксида, что позволило оценить характер заряжения его поверхности в ходе хемосорбции. Измерение проводимости проводили зондовым методом на постоянном токе на установке, описанной в работе [6]. Перед началом опыта образец, спрессованный в таблетку, тренировали в вакууме при $300^\circ C$ в течение 16-20 час, после чего напускали сорбируемый газ в количестве 12,5 мкмоль. (Его начальное давление составляло $0,4 \text{ Торр}$). Приборный диапазон измерения проводимости - $10^5 - 10^7 \text{ См/см}$. Погрешность 0,5 %.

Исследование кинетики взаимодействия оксидов с газом проводили при $23-900^\circ$ гравиметрическим методом на установке с автоматической регистрацией изменения массы образца во времени в изотермическом и политермическом режимах. Навеска составляла 0,200 г. Чувствительность установки - 0,001 г/мг.

Контроль газообразных продуктов взаимодействия осуществляли масс-спектральным и хроматографическим методами, твердофазных - методами рентгенофазового и химического анализа.

В работе использовали стандартные химические реактивы и образцы, специально синтезированные по известным методикам и различающиеся величиной удельной поверхности. Удельную поверхность измеряли по низкотемпературной адсорбции криптона.

В четвертой главе изложены физико-химические свойства оксидов металлов, а также соответствующих сульфатов и хлоридов. Приведены результаты измерений электрофизических характеристик оксидов, кинетического исследования термической стабильности сульфатов и испарения хлоридов при нагревании в потоке хлора.

Согласно литературным данным исследуемые оксиды являются полупроводниками n-типа с широкой запрещенной зоной. Все они являются стабильными при нагревании на воздухе в широкой области температур. В вакууме возможно изменение их химического состава.

Таблица 1.
Электрофизические характеристики оксидов.

	Ga_2O_3	In_2O_3	ZnO	CdO
Электропроводность, См/см, на воздухе при 23°C	$<1 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	1,7
Электропроводность, См/см, после тренировки в вакууме при 300°C,	$1 \cdot 10^{-7}$	5,0	1,0	$2,1 \cdot 10^2$
при 500°C	$1 \cdot 10^{-6}$	-	-	-
Энергия активации проводимости, эВ, при температурах 50-170°C,	-	0,011	-	-
180-290°C,	-	-	0,048	0,012
450-550°C	1,36	-	-	-
Ширина запрещенной зоны, эВ	-	2,30	3,40	2,30

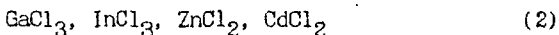
Экспериментальные исследования показали, что электропроводность In_2O_3 и CdO на воздухе при 23°C почти на 6 порядков превосходит значения, полученные в тех же условиях для Ga_2O_3 и ZnO (табл. 1). После тренировки в вакууме при

300° проводимость In_2O_3 , ZnO и CdO возрастает, в то время как для Ga_2O_3 она остается практически неизменной. Некоторое увеличение проводимости Ga_2O_3 наблюдается только при повышении температуры тренировки образца до 550°.

Низкие, по сравнению с шириной запрещенной зоны, значения энергии активации проводимости In_2O_3 , ZnO и CdO показывают, что проводимость оксидов обусловлена дефектами структуры. Электропроводность ZnO обусловлена ионизацией избыточных атомов цинка, находящихся в междоузлиях. Проводимость In_2O_3 и CdO связывают с доминированием в решетках оксидов кислородных вакансий. Поскольку эти оксиды характеризуются более высокой электропроводностью и низкими значениями энергии активации проводимости по сравнению с Ga_2O_3 и ZnO , было сделано предположение о большей легкости удаления кислорода из поверхностного слоя оксидов индия и кадмия по сравнению с оксидами галлия и цинка.

Проведенные кинетические исследования термической стабильности сульфатов показали, что в среде аргона в ряду (1) температура разложения сульфатов повышается, а скорость этого процесса снижается. Замена инертной газовой атмосферы на среду SO_2 или воздуха не оказывает влияния на температуру, скорость и кинетические характеристики разложения.

Согласно данным исследования термического испарения хлоридов, температура их перехода в газовую фазу в потоке хлора в ряду



повышается, а скорость снижается.

Пятая глава посвящена исследованию хемосорбции хлора и SO_2 на поверхности Ga_2O_3 , In_2O_3 , ZnO и CdO (табл. 2).

Хемосорбция хлора на Ga_2O_3 осуществляется необратимо с высокой скоростью. Степень заполнения поверхности оксида при 23°С не превышает 1,8 % монослоя. Заполнение поверхности In_2O_3 значительно выше, чем в тех же условиях для Ga_2O_3 . Увеличение количества сорбированного хлора наблюдается также при переходе от ZnO к CdO .

Для всех рассматриваемых оксидов хемосорбция хлора сопровождается уменьшением проводимости образцов. Поскольку хемосорбция хлора на полупроводниках n-типа осуществляется с локализацией электронов проводимости на адсорбированных частицах, можно заключить, что отличия в степенях заполнения обусловлены различной концентрацией электронов в повер-

хностном слое оксидов: для In_2O_3 и CdO она значительно выше, чем для Ga_2O_3 и ZnO .

Таблица 2.

Сорбционные свойства оксидов.

(q - заполнение поверхности, % монослоя; δ/δ_0 - относительное изменение электропроводности. Приведены данные для образцов, тренированных при 300° . В связи с низкими значениями электропроводности Ga_2O_3 достоверно измерить ее изменение в процессе хемосорбции при $23-200^\circ$ не представлялось возможным. Снижение проводимости при сорбции хлора наблюдалось для образца, тренированного при 550° .)

газ	t, °C	Ga_2O_3		In_2O_3		ZnO		CdO	
		q	q	δ/δ_0	q	δ/δ_0	q	δ/δ_0	
Cl_2	23	1,8	10,0	$4,44 \cdot 10^{-1}$	15,6	$1,21 \cdot 10^{-2}$	24,1	$7,77 \cdot 10^{-1}$	
	100	4,2	11,2	$1,10 \cdot 10^{-1}$	-	-	24,7	$6,15 \cdot 10^{-1}$	
	150	4,4	14,1	$8,61 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	-	
	200	3,5	14,8	$6,65 \cdot 10^{-1}$	25,0	$4,82 \cdot 10^{-3}$	21,4	$6,15 \cdot 10^{-1}$	
SO_2	23	4,0	15,0	$9,10 \cdot 10^{-1}$	22,4	$8,87 \cdot 10^{-2}$	25,0	$9,94 \cdot 10^{-1}$	
	100	-	15,1	1,03	-	-	-	-	
	150	4,0	7,4	1,04	-	-	-	-	
	200	4,1	5,0	1,04	17,3	$4,79 \cdot 10^{-1}$	24,5	$9,92 \cdot 10^{-1}$	
SO_2	100	-	1,4	1,27	-	-	-	-	
после Cl_2	150	2,0	4,2	1,60	-	-	-	-	
Cl_2	200	-	-	-	1,7	1,00	23,3	1,00	
Cl_2	100	-	15,7	$5,24 \cdot 10^{-1}$	-	-	-	-	
после SO_2	150	4,1	-	-	-	-	-	-	
SO_2	200	-	10,7	$5,11 \cdot 10^{-1}$	30,2	$3,49 \cdot 10^{-1}$	21,1	$8,55 \cdot 10^{-1}$	

С ростом температуры заполнение поверхности всех рассматриваемых оксидов, за исключением CdO , повышается. Это может быть следствием увеличения числа свободных электронов, происходящего при удалении кислорода из поверхностного слоя. Число активных центров поверхности CdO , по-видимому, достаточно велико уже при комнатной температуре.

Электропроводность оксидов, как правило, снижается пропорционально количеству поглощенного хлора, так что с повышением температуры величина изменения проводимости возрастает. Однако, характер изменения проводимости In_2O_3 и CdO с ростом температуры меняется. При 150° за начальным снижением проводимости In_2O_3 следует стадия ее медленного

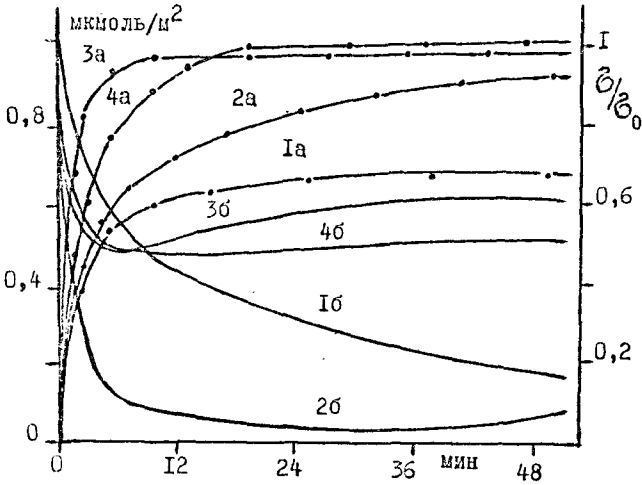


Рис. 1. Хемосорбция Cl_2 на In_2O_3 при 100 (1), 150 (2), 200°C (3); Cl_2 после SO_2 при 100°C (4).
 а - количество поглощенного Cl_2 ,
 б - изменение проводимости In_2O_3

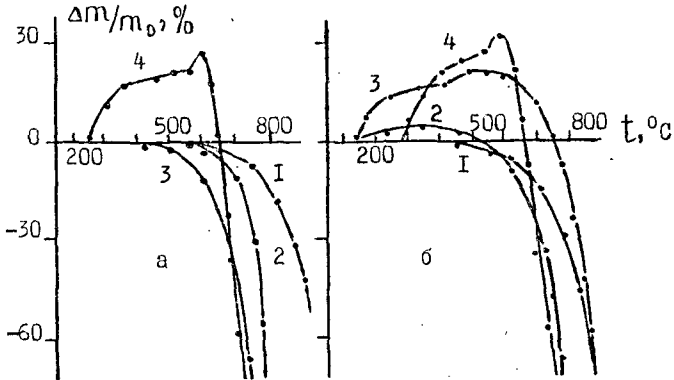


Рис. 2. Политермы взаимодействия Ga_2O_3 (1), In_2O_3 (2), ZnO (3), CdO (4) с хлором (а) и эквимолярной смесью Cl_2 и SO_2 (б).

роста. Дальнейшее повышение температуры приводит к тому, что стадия увеличения проводимости начинается раньше и протекает с большей скоростью (рис. 1, кривые 16-36).

Интенсивный рост проводимости наблюдается также при хемосорбции хлора на поверхности CdO при 200° . В обоих случаях стадия роста проводимости наблюдается после окончания поглощения хлора.

Сопоставление данных по изменению проводимости при хемосорбции с результатами масс-спектральных измерений показало, что форма кривой изменения проводимости оксида и величина этого изменения обусловлены одновременным действием двух противоположных тенденций. Это снижение электропроводности образца вследствие локализации электронов проводимости на хемосорбированной частице и ее увеличение, происходящее при образовании поверхностных хлоридов. Как видно на примере In_2O_3 и CdO , в начальный период сорбции преобладает первая тенденция. При увеличении продолжительности сорбции, когда поглощения хлора поверхностью уже не происходит, возрастает роль перегаряжения поверхности, обусловленного перестройкой поверхностного реакционного слоя, приводящей к образованию хлоридов. На кривой зависимости относительной проводимости образца от времени отмечается рост проводимости. В аналогичных условиях образование хлоридов при хемосорбции хлора на Ga_2O_3 и ZnO незначительно.

Хроматографические исследования показали, что количество хлора, поглощаемого поверхностью оксидов, возрастает при переходе от Ga_2O_3 к In_2O_3 и от ZnO к CdO . Максимальное заполнение поверхности Ga_2O_3 не превышает 40 % монослоя. Количество хлора, сорбируемого поверхностью ZnO , во всей исследованной области температур мало отличается от монослоя. Заполнение поверхности In_2O_3 уже при 50° , а CdO - при 25° достигает монослоя, возрастает при дальнейшем повышении температуры и сопровождается выделением кислорода в газовую фазу. Таким образом, перестройка реакционного слоя на поверхности Ga_2O_3 и ZnO осуществляется с меньшей скоростью, чем для In_2O_3 и CdO .

Полученные результаты показывают, что начальной стадией взаимодействия оксидов металлов с хлором является хемосорбция, за которой следует образование и перестройка поверхностного реакционного слоя, приводящая к образованию продуктов реакции. Количество сорбированного хлора и скорость перестройки реакционного слоя определяются состоянием поверхностного слоя оксида. Наблюдается хорошая корреляция

между электрофизическими свойствами оксидов и закономерностями хемосорбции хлора. При переходе от Ga_2O_3 к In_2O_3 и от ZnO к CdO облегчается удаление кислорода из поверхностного слоя решетки оксидов, возрастает их проводимость, увеличивается хемосорбция хлора, скорость перестройки реакционного слоя и количество образующихся на поверхности хлоридов металлов.

Хемосорбция SO_2 на поверхности исследуемых оксидов осуществляется в разнообразных формах, отличающихся прочностью связи и координацией молекулы SO_2 . (Согласно литературным данным, сорбция SO_2 осуществляется на поверхности как в акцепторной форме, координируясь через атом кислорода, так и в донорной - через атом серы.) Это подтверждается сложным характером масс-спектров продуктов термодесорбции SO_2 . Поскольку хемосорбция SO_2 , как правило, сопровождается небольшим снижением проводимости, можно предположить, что преобладает акцепторная форма. В сопоставимых условиях степень заполнения поверхности оксидов SO_2 возрастает при переходе от Ga_2O_3 к In_2O_3 и от ZnO к CdO , свидетельствуя о том, что сорбция SO_2 определяется концентрацией электронов в поверхностном слое. Десорбция SO_2 осуществляется в неизменном виде, SO_3 в спектре отсутствует, то есть восстановления поверхности в процессе сорбции не происходит.

Предварительная сорбция хлора приводит к существенному снижению последующей хемосорбции SO_2 на всех исследованных оксидах, за исключением CdO . Относительная проводимость образцов во всех случаях, кроме In_2O_3 , практически не меняется. При хемосорбции SO_2 на поверхности In_2O_3 , содержащей предварительно сорбированный хлор, наблюдается значительный рост проводимости. Поскольку сорбция как Cl_2 , так и большей части SO_2 , осуществляется в акцепторной форме, снижение последовательной хемосорбции SO_2 вызвано, по-видимому, конкуренцией за однотипные адсорбционные центры поверхности.

Изменение проводимости образцов можно объяснить с точки зрения электронной теории хемосорбции. Хемосорбция Cl_2 , типичного акцептора электронов, приводит к снижению концентрации свободных носителей в поверхностном слое оксида. В условиях последовательной сорбции (SO_2 после Cl_2) это способствует хемосорбции SO_2 в донорной форме за счёт неподеленной электронной пары, что и приводит к росту проводимости In_2O_3 . Изменения проводимости Ga_2O_3 и ZnO в этих услови-

ях не было зафиксировано, по-видимому, вследствие относительно невысокого количества сорбированного газа. Концентрация электронов проводимости CdO достаточна для того, чтобы предварительная сорбция газа не оказывала влияния на последующую.

При изменении последовательности сорбции газов предварительная сорбция SO_2 приводит к увеличению количества последовательно сорбированного Cl_2 . Предварительная сорбция SO_2 оказывает влияние также и на характер изменения проводимости. Хемосорбция Cl_2 на In_2O_3 при 100° сопровождается монотонным снижением проводимости. Если поверхность оксида содержит сорбированный SO_2 , вскоре после начала сорбции снижение проводимости прекращается и начинается ее медленный рост, продолжающийся и после окончания поглощения хлора поверхностью оксида (рис. 1, кривая 4б).

Аналогичная картина наблюдается при хемосорбции на ZnO . В отсутствие SO_2 снижение проводимости образца в процессе хемосорбции хлора при 200° осуществляется монотонно. Если поверхность оксида содержит сорбированный SO_2 , за снижением проводимости следует стадия роста. Для CdO стадия увеличения проводимости наблюдается при хемосорбции хлора при 200° и в отсутствие SO_2 . Однако, в этом случае уменьшение проводимости на начальном участке кривой значительно больше, чем на поверхности, предварительно покрытой SO_2 . Масс-спектральный анализ продуктов десорбции показал, что наблюдаемое изменение проводимости вызвано образованием на поверхности оксидов, наряду с хлоридами, SO_3^- , SO_4^{2-} комплексов, а также комплексов, содержащих серу, кислород и хлор.

Полученные результаты можно объяснить взаимным влиянием сорбированных газов. На примере In_2O_3 было показано, что на поверхности оксидов возможна сорбция SO_2 в донорной форме, обуславливающей увеличение поверхностной проводимости. Увеличение концентрации свободных электронов в поверхностном слое приводит к повышению количества последовательно сорбирующегося хлора, снижению температуры образования хлоридов и увеличению их содержания. В свою очередь, образование связи металл - хлор и сопровождающее этот процесс изменение электронной плотности, облегчает образование на поверхности комплексов, содержащих кислород и серу, что не наблюдается в отсутствие хлора. Таким образом, SO_2 оказывает влияние как на хемосорбцию хлора, так и на перестройку поверхностного слоя. Происходящее изменение концентрации

свободных электронов приводит к изменению скорости и направления протекания процесса.

Проведенные сорбционные исследования показали, что различия при взаимодействии оксидов с Cl_2 и SO_2 обусловлены состоянием поверхностного слоя оксидов и проявляются уже на начальной стадии процесса - хемосорбции.

Шестая глава включает описание кинетики хлорирования Ga_2O_3 , In_2O_3 , ZnO и CdO в атмосфере газообразного Cl_2 и смеси Cl_2 с SO_2 , а также взаимодействия с хлором $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, ZnSO_4 и CdSO_4 .

Результаты кинетических исследований взаимодействия оксидов с хлором (рис. 2а) хорошо коррелируют с адсорбционными закономерностями. Убыль массы Ga_2O_3 и In_2O_3 вследствие перехода образующихся хлоридов в газовую фазу начинается при одинаковой температуре - 550° . Однако скорость хлорирования In_2O_3 значительно выше, а энергия активации ниже. Для температурной области $550-750^\circ$ она составляет 36,0 ккал/моль, в то время как при хлорировании Ga_2O_3 в тех же условиях - 54,1 ккал/моль.

Хлорирование CdO начинается при более низкой температуре (240°), чем ZnO (420°), и протекает с большей скоростью. В отличие от других рассматриваемых оксидов, процесс сопровождается накоплением на поверхности хлорида. Его энергия активации в температурной области $240-560^\circ$ составляет только 5,4 ккал/моль, тогда как при хлорировании ZnO - 18,5 ккал/моль. Химическая возгонка CdCl_2 осуществляется при температурах выше 568° с энергией активации 26,7 ккал/моль и лимитируется испарением хлорида.

Хлорирование образцов с различной удельной поверхностью показало, что кинетические параметры процесса не зависят от величины поверхности. Это вызвано резким уменьшением поверхности оксидов уже на начальной стадии хлорирования, в результате чего скорости хлорирования образцов с различной удельной поверхностью становятся близки.

CdO является единственным из рассматриваемых оксидов, взаимодействие которого с SO_2 приводит к образованию объемной фазы продуктов: при $280-550^\circ$ - CdSO_3 , выше 550° - CdS и $2\text{CdO} \cdot \text{CdSO}_4$.

Ga_2O_3 , In_2O_3 , ZnO с SO_2 не взаимодействуют. Однако присутствие SO_2 в газовой фазе оказывает существенное влияние на кинетические параметры процесса хлорирования оксидов (табл. 3, рис. 2б).

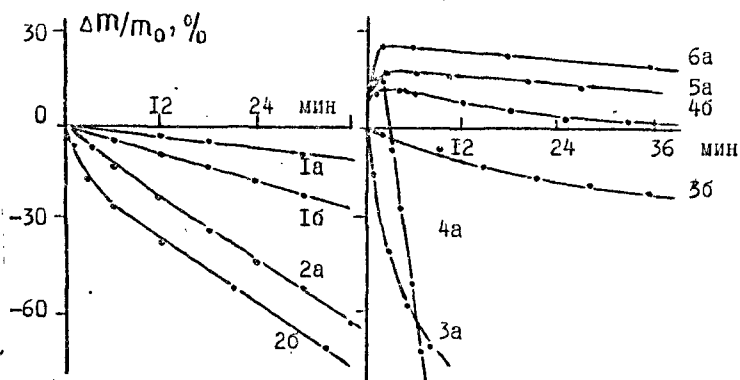


Рис. 3. Изотермы взаимодействия Ga_2O_3 (1), In_2O_3 (2), ZnO (3), CdO (4) при 700°C с хлором (а) и эквимолярной смесью Cl_2 и SO_2 (б); ZnO (5) и CdO (6) при 500°C с хлором (а).

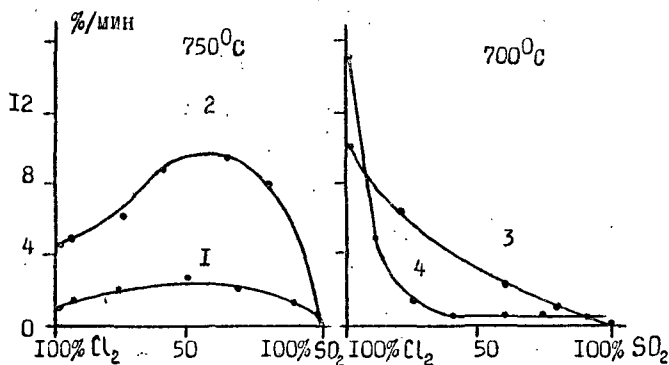


Рис. 4. Зависимость скорости химической возгонки GaCl_3 (1), InCl_3 (2), ZnCl_2 (3), CdCl_2 (4) от содержания SO_2 в газовой фазе.

Таблица 3.

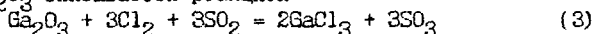
Кинетические параметры превращения оксидов и сульфатов в различных газовых средах.

твердая фаза	газовая среда	изменение массы, °C,		интервал температур, °C	E акт., ккал/моль	примеч.
		увеличение	уменьшение			
Ga ₂ O ₃	Cl ₂	-	550	550-750	54,1	
	Cl ₂ +SO ₂	-	400	400-850	26,8	
Ga ₂ (SO ₄) ₃	Ar	-	550	550-750	43,0	
	Cl ₂	-	550	550-700	49,0	
	Cl ₂ +SO ₂	-	300	550-700	23,6	
In ₂ O ₃	Cl ₂	-	550	550-800	36,0	
	Cl ₂ +SO ₂	150	350	350-750	14,5	0-3 мин
					23,0	>3 мин
InCl ₃	Cl ₂	-	350	-	-	
	Ar	-	650	650-800	59,0	
In ₂ (SO ₄) ₃	Cl ₂	-	400	400-750	42,0	
	Cl ₂ +SO ₂	-	350	350-750	23,0	
	Cl ₂	-	420	420-750	18,5	
ZnO	Cl ₂	-	420	420-750	18,5	
	Cl ₂ +SO ₂	140	580	580-750	13,0	6 % SO ₂
					30,0	>40 %
ZnCl ₂	Cl ₂	-	420	-	-	
ZnSO ₄	Ar	-	680	680-850	37,0	
	Cl ₂	-	580	580-850	29,0	
	Cl ₂ +SO ₂	-	580	580-850	29,0	
CdO	Cl ₂	240	568	240-568	5,4	0-6 мин
				580-850	26,7	
	Cl ₂ +SO ₂	280	600	600-800	45,7	
CdCl ₂	Cl ₂	-	568	600-750	27,8	
CdSO ₄	Ar	-	>900	-	-	
	Cl ₂	-	600	600-800	44,5	
	Cl ₂ +SO ₂	-	600	600-800	46,8	

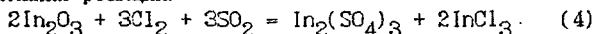
В присутствии SO₂ наблюдается увеличение скорости хлоридовозгонки галлия (рис. 3, кривые 1а и 1б) и снижение температуры появления GaCl₃ в газовой фазе с 550 до 400°. Зависимость скорости процесса от содержания SO₂ описывается характерной кривой с максимумом (рис. 4). При содержании SO₂

50 % достигается увеличение скорости хлоридовозгонки почти на 1 порядок. Энергия активации процесса составляет 26,8 ккал/моль, что значительно ниже, чем в отсутствие SO_2 .

Анализ продуктов взаимодействия Ga_2O_3 со смесью Cl_2 и SO_2 показал присутствие в твердом остатке ниже 550° небольших количеств серы, содержащейся в форме SO_4^{2-} . При более высоких температурах на поверхности оксида была обнаружена сера, не связанная в сульфатные группы. По-видимому, снижение энергии активации и увеличение скорости хлоридовозгонки происходит в результате связывания кислорода поверхности в SO_3 - комплексы, так что в присутствии SO_2 процесс хлорирования Ga_2O_3 описывается реакцией



Хлорирование In_2O_3 в смеси хлора и SO_2 начинается при более низкой температуре (150°), чем в среде хлора (550°), и характеризуется увеличением массы, обусловленным образованием $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ и InCl_3 . Выше 350° кинетические кривые хлоридовозгонки индия в присутствии SO_2 характеризуются убылью массы, особенно значительной в начальный отрезок времени (до 3-х мин). В этом случае энергия активации хлоридовозгонки заметно меньше (14,5 ккал/моль), чем в среде хлора, а скорость процесса почти на 1 порядок выше (рис. 3, кривые 2а и 2б). Следует отметить, что хлорирование In_2O_3 протекает с большей скоростью, чем Ga_2O_3 . Согласно анализу продуктов реакции снижение энергии активации и увеличение скорости на начальной стадии процесса достигается вследствие протекания реакции:



При 650° уже через 4 мин после начала опыта около 70 % массы остатка представлено сульфатом индия. С увеличением длительности опыта количество $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ в твердой фазе начинает снижаться, а содержание InCl_3 в газовой фазе продолжает возрастать. Скорость хлоридовозгонки в присутствии SO_2 по-прежнему превосходит скорость процесса в среде хлора, хотя их различие несколько уменьшается. Энергия активации составляет 23,0 ккал/моль. Близость скоростей и кинетических параметров взаимодействия In_2O_3 и $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ с эквивалентной смесью хлора и SO_2 показывает, что на этой стадии хлоридовозгонка описывается реакцией:

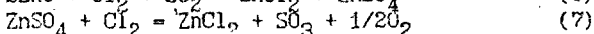
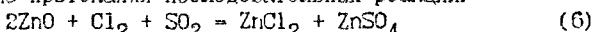


Зависимость скорости хлоридовозгонки индия от содержания SO_2 , как и для хлоридовозгонки галлия, описывается кри-

вой с максимумом.

Снижение температуры начала хлорирования в присутствии SO_2 наблюдается и для ZnO . Процесс начинается при 140° , в то время как в атмосфере хлора - при 420° . Ниже 580° он характеризуется увеличением массы вследствие образования ZnCl_2 , $2\text{ZnO} \cdot 3\text{ZnSO}_4$, $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ и ZnSO_4 (рис. 3, кривая 5). При более высоких температурах масса образца монотонно уменьшается с увеличением времени превращения. В отличие от Ga_2O_3 и In_2O_3 , при хлорировании ZnO снижение энергии активации хлоридовозгонки до 13,0 ккал/моль наблюдается только при содержании SO_2 в газовой фазе менее 6%. В области более высоких концентраций, когда на поверхности накапливается значительный слой сульфата, зафиксировано увеличение энергии активации до 30,0 ккал/моль. Скорость хлоридовозгонки цинка ниже, чем в атмосфере хлора (рис. 3, кривые 3а и 3б). Зависимость скорости от содержания SO_2 характеризуется монотонно снижающейся кривой (рис. 4).

Анализ полученных результатов позволил заключить, что в присутствии SO_2 хлоридовозгонка цинка осуществляется вследствие протекания последовательных реакций:



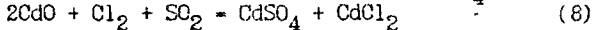
Суммарная скорость процесса определяется кинетическими параметрами самой медленной стадии - хлорирования ZnSO_4 , что и приводит к снижению скорости хлоридовозгонки.

В отличие от Ga_2O_3 , In_2O_3 , ZnO присутствие SO_2 в газовой фазе не приводит к снижению температуры начала хлорирования CdO . Увеличение массы образца начинается при той же температуре, что и взаимодействие CdO с SO_2 (280°). Оно обусловлено образованием в твердой фазе CdSO_3 , CdS , CdSO_4 , $2\text{CdO} \cdot \text{CdSO}_4$ и CdCl_2 . Причем хлорида в этих условиях образуется много меньше, чем в атмосфере хлора. Причиной, по-видимому, является высокая реакционная способность CdO по отношению к SO_2 , приводящая к формированию объемной фазы продуктов реакции уже на начальной стадии процесса. Количество кадмия, переходящего в CdSO_4 при взаимодействии CdO с хлором и SO_2 , значительно выше, чем цинка, содержащегося в ZnSO_4 в сопоставимых условиях.

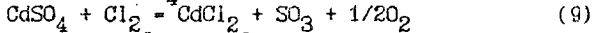
Убыль массы образца начинается только при 600° . Энергия активации хлоридовозгонки кадмия (45,7 ккал/моль) выше, чем в атмосфере хлора, а скорость процесса существенно ниже (рис. 3, кривые 4а и 4б). Ее зависимость от содержания SO_2 в

газовой фазе описывается ется монотонно снижающейся кривой (рис. 4).

Полученные данные позволили заключить, что замедление процесса хлоридовозгонки кадмия в присутствии SO₂, как и для ZnO, происходит вследствие образования CdSO₄:



Хлорирование CdSO₄ согласно уравнению



является лимитирующей стадией процесса.

В седьмой главе проведено сопоставление и обсуждение полученных результатов.

Проведенные исследования взаимодействия оксидов с хлором показали, что закономерности начальной стадии хлорирования определяются состоянием поверхностного слоя оксидов. In₂O₃ и CdO легче, чем Ga₂O₃ и ZnO, образуют дефектные структуры с дефицитом кислорода и обладают более высокой концентрацией свободных электронов в поверхностном слое. Количество хлора, сорбируемого на поверхности In₂O₃ и CdO, а также скорость перестройки их реакционного слоя выше, чем для Ga₂O₃ и ZnO. Согласно данным кинетических исследований образование хлоридов индия и кадмия протекает с меньшей энергией активации и большей скоростью, чем галлия и цинка.

SO₂ оказывает влияние как на хемосорбцию хлора, так и на стадию образования продуктов реакции. Увеличение концентрации свободных электронов, происходящее при хемосорбции SO₂, приводит к увеличению количества сорбирующегося хлора и снижению температуры образования хлоридов. Образование связи металл - хлор, облегчает связывание кислорода поверхности в комплексы, содержащие кислород и серу.

SO₂ оказывает существенное влияние на закономерности химической возгонки хлоридов. В том случае, если SO₂ не образует устойчивых соединений при взаимодействии с оксидами, его присутствие в газовой фазе приводит к снижению энергии активации, температуры образования хлоридов и, в начальный период процесса, к увеличению их количества. Связывание диоксидом серы кислорода в форме SO₃ либо сульфата облегчает перестройку реакционного слоя, способствуя разрыву связи металл - кислород и образованию хлорида металла. При этом следует отметить, что в отсутствие хлора образование сульфата было бы невозможно.

Накопление на поверхности слоя сульфатов приводит к изменению кинетики процесса. Дальнейшее протекание хлоридо-

возгонки определяется свойствами сульфатов.

Согласно данным кинетических исследований, в ряду (1) при переходе от $Ga_2(SO_4)_3$ к $CdSO_4$ температура разложения сульфатов в инертной среде повышается (табл. 3), а скорость этого процесса снижается. В атмосфере хлора происходит изменение направления протекания процесса и в газовой фазе появляются возгоны соответствующих хлоридов.

Разложение $Ga_2(SO_4)_3$ начинается при относительно низкой температуре и протекает с высокой скоростью. Результаты проведенных исследований показали, что образование $GaCl_3$ при взаимодействии $Ga_2(SO_4)_3$ с хлором включает в себя промежуточную стадию разложения на Ga_2O_3 и SO_3 . Если скорость разложения сульфата низка ($In_2(SO_4)_3$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$), образование хлорида происходит при непосредственном взаимодействии сульфата с хлором.

На основании полученных данных был сделан вывод, что закономерности хлорирования сульфатов определяются их термической стабильностью и зависят от положения в подгруппе металла, образующего сульфат. При переходе от галлия к индию происходит изменение механизма его взаимодействия с хлором. Механизм хлорирования $ZnSO_4$ и $CdSO_4$ аналогичен, однако при переходе от цинка к кадмию отмечается увеличение энергии активации (от 29,0 до 44,5 ккал/ моль) и снижение скорости процесса.

На хлорирование сульфатов SO_2 оказывает наиболее заметное влияние при хлорировании $Ga_2(SO_4)_3$ и $In_2(SO_4)_3$, особенно в области низких температур. Присутствие SO_2 в газовой фазе приводит к снижению энергии активации и температуры образования $GaCl_3$ и $InCl_3$ (табл. 3). Выше 750° влияние SO_2 на процесс становится подобным инертному разбавителю. Изменения кинетических параметров хлорирования $ZnSO_4$ и $CdSO_4$ в присутствии SO_2 не зафиксировано. Было высказано предположение, что в процессе хлорирования сульфатов роль SO_2 заключается в связывании кислорода поверхности с образованием SO_3 . Эта реакция термодинамически наиболее вероятна при температурах ниже 750° . Однако, прочность химической связи в сульфатах цинка и кадмия делает невозможным ее протекание в области относительно низких температур. Таким образом, SO_2 оказывает влияние только на хлорирование $Ga_2(SO_4)_3$ и $In_2(SO_4)_3$, сульфатов менее термически стабильных.

В процессе взаимодействия Ga_2O_3 с хлором в присутствии SO_2 образование $Ga_2(SO_4)_3$ при температурах выше 550° маловероятно и не оказывает влияния на хлоридовозгонку галлия.

В отличие от $Ga_2(SO_4)_3$, образующийся на поверхности In_2O_3 сульфат стабилен в широкой области температур. Поскольку энергия активации взаимодействия $In_2(SO_4)_3$ с хлором ($23,0$ ккал/моль) ниже, чем In_2O_3 ($35,0$ ккал/моль), замедления скорости хлоридовозгонки индия в присутствии SO_2 не происходит. Как и на начальной стадии, она превышает скорость хлоридовозгонки галлия. В обоих случаях (рис. 4, кривые 1 и 2) зависимость скорости от концентрации SO_2 описывается кривыми с максимумом.

Начальная стадия хлорирования ZnO и CdO в присутствии SO_2 также сопровождается образованием сульфатов, причем скорость образования $CdSO_4$ выше, чем $ZnSO_4$. Большая термическая стабильность $ZnSO_4$ и $CdSO_4$ по сравнению с $In_2(SO_4)_3$ и низкая скорость хлорирования приводят к тому, что, в отличие от In_2O_3 , образование на поверхности слоя сульфатов обуславливает уменьшение скорости хлоридовозгонки. Ее зависимость от концентрации SO_2 описывается монотонно снижающейся кривой. Поскольку скорость образования и энергия активации хлорирования $CdSO_4$ ($44,5$ ккал/моль) выше, чем $ZnSO_4$ ($29,0$ ккал/моль), скорость хлоридовозгонки кадмия в присутствии SO_2 уменьшается быстрее (рис. 4, кривые 3 и 4).

Сопоставление полученных результатов с положением элементов, образующих рассматриваемые оксиды, в Периодической таблице показало, что скорость хлорирования оксидов в атмосфере хлора возрастает в подгруппе с увеличением порядкового номера элемента. В смеси хлора и SO_2 в таком же порядке повышается скорость реакции совместного образования хлорида и сульфата.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о роли сульфатов, образующихся при взаимодействии оксидов с Cl_2 и SO_2 . Увеличение скорости хлоридовозгонки в присутствии SO_2 достигается в тех случаях, когда на поверхности оксида не образуется устойчивого сульфата (Ga_2O_3), либо когда энергия активации хлорирования сульфата ниже, чем оксида (In_2O_3). В противном случае происходит снижение скорости суммарного процесса (ZnO и CdO).

ВЫВОДЫ

1. В результате исследования хемосорбции и кинетики взаимодействия Cl_2 и смеси Cl_2 и SO_2 с Ga_2O_3 , In_2O_3 , ZnO и CdO обнаружена корреляция закономерностей хемосорбции и кинетики хлорирования оксидов с их электрофизическими свойствами.
2. Изменение состава газовой фазы оказывает существенное влияние как на хемосорбцию, так и на образование продуктов хлорирования. Показано, что в присутствии сорбированного SO_2 происходит повышение концентрации электронов в поверхностном слое оксида и, как следствие, увеличение количества сорбирующегося хлора и образующихся хлоридов.
3. Присутствие SO_2 в газовой фазе приводит к изменению пути реакции хлорирования. Установлено, что при взаимодействии Ga_2O_3 со смесью Cl_2 и SO_2 изменение энергии активации и скорости процесса обусловлено одновременным образованием GaCl_3 и SO_3 , а изменение кинетических параметров хлорирования In_2O_3 , ZnO и CdO - соответствующих хлоридов и сульфатов.

При образовании на поверхности сульфата кинетика его хлорирования определяет дальнейшее протекание процесса.

4. Установлено, что закономерности хлорирования сульфатов зависят от их термической стабильности. Образование InCl_3 , ZnCl_2 , CdCl_2 происходит при непосредственном взаимодействии соответствующих сульфатов с хлором, а образование GaCl_3 предшествует стадии разложения сульфата.

5. Показано, что в присутствии SO_2 происходит увеличение скорости хлоридовозгонки галлия и индия. Зависимость скорости от концентрации SO_2 описывается кривыми с максимумом.

Скорость хлоридовозгонки цинка и кадмия монотонно уменьшается с увеличением концентрации SO_2 .

6. Установлена зависимость электрофизических характеристик оксидов, а также закономерностей хемосорбции и кинетики их хлорирования от положения элементов, образующих оксиды, в Периодической таблице.

В частности, при переходе от Ga_2O_3 к In_2O_3 и от ZnO к CdO облегчается удаление кислорода из поверхностного слоя решетки оксидов, возрастает их электропроводность, увеличивается количество хемосорбированного хлора и образующихся на поверхности хлоридов. В том же порядке происходит изменение кинетических параметров процесса: снижение энергии активации и увеличение скорости хлорирования оксидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Евдокимов В. И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1981. Вып. 3. С. 11-23.
2. Дерлюкова Л. Е., Евдокимов В. И. // Журн. неорг. химии. 1978. Т. 23. Вып. 7. С. 1750-1753.
3. Дерлюкова Л. Е., Евдокимов В. И. // Журн. неорг. химии. 1986. Т. 31. Вып. 6. С. 1380-1383.
4. Дерлюкова Л. Е., Елисеева Н. А., Евдокимов В. И. // Журн. неорг. химии. 1987. Т. 32. Вып. 9. С. 2096-2100.
5. Синярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 258 с.
6. Винокурова А. А., Дерлюкова Л. Е., Евдокимов В. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. Вып. 9. С. 1927-1931.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Дерлюкова Л. Е., Винокурова М. В., Евдокимов В. И. Влияние сернистого газа на хлорирование оксида цинка. // Журн. неорг. химии. 1986. Т. 31. Вып. 4. С. 846-851.
2. Винокурова М. В. Исследование кинетики химической вогонки хлорида цинка. // В сб.: Кинетика и механизмы физико-химических процессов. Черногоровка, 1986. С. 35.
3. Винокурова М. В., Дерлюкова Л. Е., Евдокимов В. И. Влияние сернистого газа на кинетику хлорирования оксида индия. // Теодокл. IX Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Алма-Ата, 1986. Т. II. С. 98-99.
4. Дерлюкова Л. Е., Винокурова М. В., Винокуров А. А. Хлорирование смеси оксидов цинка и железа. // Теодокл. Всесоюз. совещ. по применению химико-металлургических методов в схемах обогащения полезных ископаемых. Караганда, 1987. С. 62.
5. Винокурова М. В., Дерлюкова Л. Е., Евдокимов В. И. Взаимодействие смеси оксидов индия (III) и железа (III) с хлором и сернистым газом. Там же. С. 63.
6. Винокурова М. В., Дерлюкова Л. Е., Евдокимов В. И. Влияние сернистого газа на хлорирование оксида индия (III). // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. Вып. 3. С. 581-587.
7. Винокурова М. В., Дерлюкова Л. Е., Добровольский Ю. А., Евдокимов В. И. Влияние сернистого газа на хлорирование сульфата индия. // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. Вып. 4. С. 875-879.
8. Винокурова М. В., Дерлюкова Л. Е., Евдокимов В. И. Взаимное влияние оксидов при хлорировании смесей $Me_2O_3 - Fe_2O_3$, где $Me = Al, Ga, In$. // Теодокл. VII Всесоюз. совещ. по физико-химическому анализу. Фрунзе, 1988. С. 585-586.

9. Дерлюкова Л. Е., Добровольский Ю. А., Винокурова М. В., Бабневская И. З., Евдокимов В. И. Термодинамическое моделирование процессов обогащения сложного сырья. // Тез. докл. XII Всесоюзн. конф. по химической термодинамике и калориметрии. Горький, 1988. Т. 2. С. 205.
10. Винокурова М. В., Дерлюкова Л. Е., Евдокимов В. И. Взаимодействие оксида кадмия с хлором и сернистым газом. // Тез. докл. X Всесоюзн. совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твердом теле. Черногоровка, 1989. Т. 1. С. 114-115.
11. Винокурова М. В., Дерлюкова Л. Е., Евдокимов В. И. Влияние сернистого газа на хлорирование оксида галлия. // Журн. неорг. химии. 1989. Т. 34. Вып. 7. С. 1642-1647.
12. Винокурова М. В., Дерлюкова Л. Е., Бабневская И. З., Добровольский Ю. А., Евдокимов В. И. Взаимодействие хлора с оксидами алюминия, галлия, индия в присутствии оксида железа (III). // Журн. неорг. химии. 1989. Т. 34. Вып. 12. С. 2998-3003.
13. Винокурова М. В., Дерлюкова Л. Е., Винокуров А. А., Евдокимов В. И. Влияние сернистого газа на взаимодействие оксидов кадмия и цинка с хлором. // Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35. Вып. 2. С. 305-311.
14. Винокурова М. В., Дерлюкова Л. Е., Винокуров А. А., Ганин В. В., Евдокимов В. И. Исследование начальных стадий взаимодействия оксидов галлия и индия с хлором. // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36. Вып. 10. С. 2480-2485.

М. Винокурова