

УДК 669. 2/. 83

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СУЛЬФАТИЗИРУЮЩЕГО ОБЖИГА

Ф. Т. Бумажнов

Наиболее эффективным методом вскрытия пиритных концентратов, как известно, является сульфатизирующий обжиг. Большой вклад в понимание процессов сульфатизирующего обжига внесла советская школа металлургов. Однако многие вопросы сульфатизирующего обжига остаются невыясненными и до настоящего времени.

Термодинамика основных реакций сульфатизирующего обжига пиритного концентрата. Анализ температурной зависимости изобарного потенциала основных реакций сульфатизирующего обжига свидетельствует о принципиальной возможности окисления сульфидов с образованием в качестве первичных продуктов окисления как окислов, так и сульфатов. Равновесная концентрация кислорода при окислении сульфидов чрезвычайно мала, т. е. равновесие реакций окисления сульфидов необратимо сдвинуто в сторону образования кислородных соединений. При низких температурах (450°C и ниже) окисление сульфидов с образованием сульфата характеризуется более отрицательными значениями изобарного потенциала, чем окисление с образованием окисла, т. е. при низких температурах тенденция к окислению сульфидов с образованием сульфата больше, чем с образованием окисла. Однако изобарный потенциал реакций взаимодействия сульфатов тяжелых цветных металлов с одноименными сульфидами уже при $400\text{--}450^{\circ}\text{C}$ приобретает отрицательное значение, что свидетельствует о полной возможности разрушения сульфатов первичного происхождения. Определение равновесного давления сернистого ангидрида для рассматриваемых реакций показывает, что уже при $300\text{--}500^{\circ}\text{C}$ взаимодействие между этими веществами должно проходить энергично и до конца [Перельман, Зворыкин, Гудима, 1949; Агречева, 1955].

Присутствующие в обожженном материале сульфаты являются вторичными и образование их можно представить суммарной реакцией



изобарный потенциал которой для тяжелых цветных металлов (рис. 1) приобретает положительные значения при температурах выше 900°C , т. е. образование сульфатов металлов в процессе сульфатизирующего обжига за счет взаимодействия окислов с газовой фазой (SO_2) вполне возможно и определяется величиной парциального давления сернистого ангидрида в процессе обжига. Условия сульфатизации количественно можно определить из рис. 1 [Бумажнов, 1963].

Сульфатизация окислов цветных металлов в процессе сульфатирующего обжига осуществляется также и за счет взаимодействия их с менее прочными сульфатами других металлов (изобарный потенциал реакций изменяется от -2 до -13 ккал/моль или от -8 до -54 кдж/моль).

При неограниченной растворимости двух сульфатов равновесное давление серного ангидрида с увеличением концентрации растворенного сульфата изменяется от равновесного давления серного ангидрида, от-

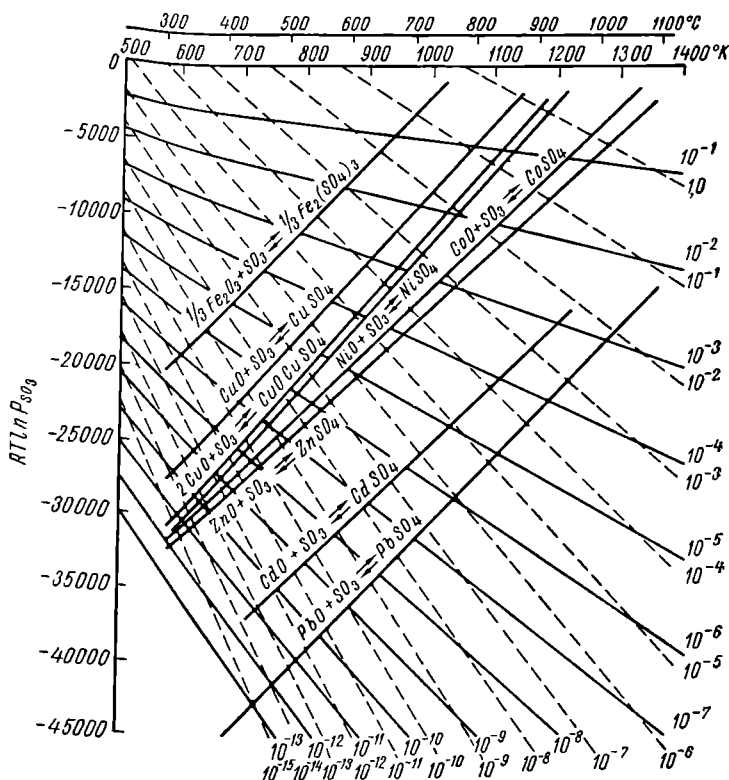
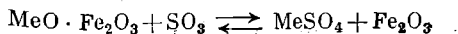


Рис. 1. Зависимость изобарного потенциала образования сульфатов цветных металлов и потенциала серного ангидрида от температуры и парциального давления серного ангидрида.

вещающего чистому растворителю, до равновесного давления, отвечающего растворенному сульфату в свободном состоянии при заданных условиях. При растворении менее прочного сульфата в более прочном с уменьшением концентрации устойчивость растворенного сульфата возрастает, при растворении же в менее прочном — уменьшается.

Если окисел образует с другим компонентом прочное нелетучее соединение, то абсолютное значение изобарного потенциала образования сульфата уменьшается на величину, равную значению изобарного потенциала образования нелетучего соединения, т. е. в данном случае равновесное давление серного ангидрида возрастает и температура начала диссоциации сульфата снижается. Образование ферритов кобальта, цинка и никеля при температурах сульфатирующего обжига характеризуется отрицательными значениями изобарного потенциала ($-6 \div -15$ ккал/моль), в то время как разрушение их по реакции



уже при 600—650° С имеет положительное значение изобарного потенциала. При низких температурах скорость разрушения ферритов цветных металлов по указанной реакции мала, поэтому они относятся к трудносульфатируемым соединениям.

Сульфатизация различных соединений тяжелых цветных металлов серной кислотой [Сяо Чжи-цайн, Смирнов, Срывалин, 1960] в отличие от сульфатизации смесями кислорода и сернистого ангидрида характеризуется более отрицательными значениями изобарного потенциала. Это создает предпосылки для более полного извлечения цветных металлов при сульфатирующем обжиге различных материалов в присутствии серной кислоты.

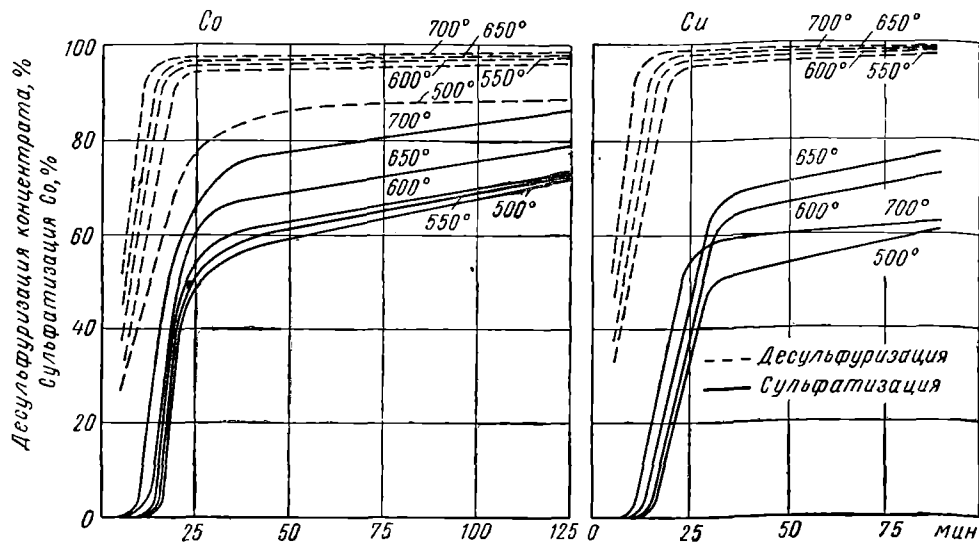


Рис. 2. Зависимость степени сульфатизации Co и Cu от температуры и продолжительности обжига.

Сульфатизация металлов по времени при различных температурах.

Зависимость степени сульфатизации металлов от продолжительности обжига при температурах выше 500° С имеет сложный, но одинаковый характер и выражается кривыми, близкими к S-образным (рис. 2). Анализ этой зависимости, сопоставление ее с процессом десульфуризации концентрата и обработка экспериментальных данных по кинетическим уравнениям позволяют кривые сульфатизации металлов во времени разделить на три условных участка, а сульфатирующий обжиг пиритного концентрата соответственно на три условных периода.

Начальный участок кривых соответствует первому периоду сульфатирующего обжига пиритного концентрата. В этом периоде ничтожно мала скорость сульфатизации металлов, но весьма интенсивен процесс окисления сульфидов. Его по существу можно условно назвать *окислительным периодом сульфатирующего обжига*.

Участок крутого подъема кривых сульфатизации металлов отвечает второму периоду сульфатирующего обжига, который характеризуется интенсивным процессом сульфатизации металлов и по существу своему может быть условно назван *периодом интенсивной сульфатизации металлов*.

Участок пологого подъема кривых сульфатизации отвечает третьему периоду сульфатирующего обжига пиритного концентрата. Степень

десульфуризации концентрата в течение этого периода остается практически постоянной (95—98%), а степень сульфатизации металлов изменяется незначительно. Поэтому этот период можно условно назвать *периодом медленной сульфатизации металлов*.

Зависимость скорости сульфатизации металлов от продолжительности обжига в изученном интервале температур выражается кривой с максимумом. Максимум скорости сульфатизации соответствует второму периоду сульфатизирующего обжига. Основная часть металлов сульфатируется в момент дожигания оставшейся в материале серы, и сульфатизация их протекает с максимальной скоростью. С прекращением десульфуризации концентрата скорость сульфатизации металлов резко падает.

Основные закономерности окислительного периода. Изучение суммарного процесса окисления различных пиритных концентратов (не углистых) показало, что существенной разницы в основных закономерностях окисления различных концентратов нет. Окисление пиритного концентрата (и чистого пирита) в кипящем слое до 500° С протекает в кинетической области и характеризуется значениями энергии активации $E = 31\,000$ кал/моль (129 791 дж/моль). Выше 500° С процесс переходит в диффузионную область и характеризуется $E = 5000 \div 11\,000$ кал/моль (20 934 ÷ 46 055 дж/моль).

Обогащение дутья кислородом до 35% при температурах ниже 500° С увеличивает скорость окисления концентрата пропорционально концентрации кислорода в степени 0,7. При температурах выше 500° С показатель степени равен единице. Эта зависимость сохраняется до удаления 50—60% серы. При более высокой десульфуризации концентрата значения показателя степени за счет влияния диффузионных процессов уменьшаются.

Увеличение крупности частиц концентрата с 0,05 до 0,315 мм при температурах сульфатирующего обжига вследствие декрептации пирита и образования чрезвычайно пористых частиц за счет его диссоциации не оказывает резкого влияния на скорость окисления концентрата. Наибольшее различие (10—15%) в степенях окисления концентрата наблюдается в начальный момент, с увеличением продолжительности окисления частиц разной крупности оно уменьшается.

Наличие в газовой фазе сернистого ангидрида замедляет процесс окисления концентрата уже при содержании SO_2 в газовой фазе 10%. Значительное же торможение наблюдается при 40—60% содержания SO_2 .

Окисление сфалерита в интервале 600—800° С протекает в кинетической области и характеризуется $E = 44\,000$ кал/моль (184 219 дж/моль), что хорошо согласуется с результатами других исследователей [Бабенко, 1958]. Порядок реакции окисления сфалерита по кислороду в указанном интервале температур равен нулю, что свидетельствует о независимости скорости определяющей стадии суммарного процесса окисления сфалерита от концентрации кислорода в газовой фазе.

Окисление халькопирита при температурах выше 500° С протекает в диффузионной области и при $E = 8000$ кал/моль (33 494 дж/моль). Окисление сульфида никеля (плавленный Ni_3S_2) в интервале 750—820° С протекает в кинетической области, $E = 68\,000$ кал/моль (284 702 дж/моль). При 840—1000° С окисление протекает в промежуточной области, $E = 20\,000$ кал/моль (83 736 дж/моль). Порядок реакции по кислороду в кинетической области также равен нулю.

Диссоциация пиритного концентрата (и чистого пирита) при 500° С и ниже протекает с ничтожно малой скоростью. Скорость окисления при этих температурах несоизмеримо больше скорости диссоциации пирита.

Поэтому до 500°C диссоциация пирита — необязательная стадия окисления. Это согласуется и с данными других исследователей [Поповкина, 1958]. Кинетические и рентгенометрические данные свидетельствуют о том, что до 500°C происходит непосредственное окисление пирита. При температурах выше 600°C диссоциация пирита протекает со скоростью, сопоставимой со скоростью окисления концентрата, поэтому процесс окисления концентрата проходит через стадию диссоциации пирита. Соотношение магнетита и гематита в обожженном материале определяется составом газовой фазы при обжиге. В результате окислительного периода сульфатизирующего обжига пиритного концентрата происходят окисление сульфидов, подготовка цветных металлов к сульфатизации, которая заключается в образовании окислов цветных металлов, легко и полно сульфатизирующихся смесями воздуха и сернистого ангидрида, и образование окислов железа, катализирующих реакцию окисления серного ангидрида. Параллельно с процессом сульфатизации протекает образование ферритов цветных металлов.

Окислительный период сульфатизирующего обжига пиритного концентрата осуществляется в диффузионном режиме, и скорость его зависит главным образом от концентрации кислорода и сернистого ангидрида в газовой фазе, скорости движения газового потока и температуры процесса.

Основные закономерности сульфатизации металлов.

При постоянной температуре ($650\text{—}700^{\circ}\text{C}$) степень сульфатизации кобальта с повышением концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе от 0 до 8% резко возрастает (рис. 3), а затем до 12% растет несколько медленнее. С повышением концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе до 20—60% степень сульфатизации кобальта, вопреки существующему в литературе мнению, не падает, а остается постоянной. При постоянной, но более высокой температуре ($750\text{—}850^{\circ}\text{C}$) степень сульфатизации кобальта с увеличением концентрации сернистого ангидрида выше 10% продолжает расти, хотя и значительно медленнее, чем до 10% сернистого ангидрида. Повышение степени сульфатизации кобальта при этом наблюдается до содержания сернистого ангидрида 20—30%. Аналогичная закономерность сульфатизации при изменении концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе отмечена для меди, никеля и цинка.

Полученный характер зависимости степени сульфатизации металлов от концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе определяется тем, что при достижении определенной концентрации сернистого ангидрида (10—12% до $650\text{—}700^{\circ}\text{C}$ и 12—20% для $750\text{—}800^{\circ}\text{C}$) создается достаточно высокая концентрация серного ангидрида. Она обеспечивает необходимую степень удаления системы MeO—SO_3 от равновесия и достаточно высокую скорость сульфатизации металлов. Поэтому дальнейшее увеличение концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе не оказывает заметного влияния на скорость сульфатизации цветных металлов. Кроме того, затормаживающее действие серного ангидрида на скорость реакции

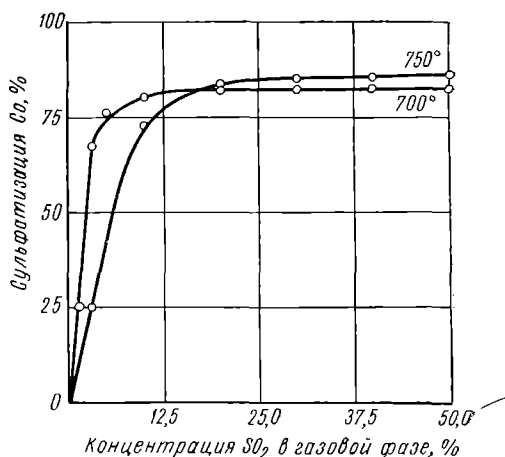


Рис. 3. Зависимость сульфатизации Co от концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе.

окисления сернистого ангидрида приводит к тому, что увеличение концентрации последнего выше определенного предела при заданной высоте кипящего слоя и скорости газового потока уже не сопровождается соответствующим возрастанием концентрации серного ангидрида, и скорость сульфатизации, следовательно, практически постоянна.

Между степенью сульфатизации металлов α , достигаемой к концу второго периода обжига, и величиной $1/p_{\text{SO}_2}$ существует линейная

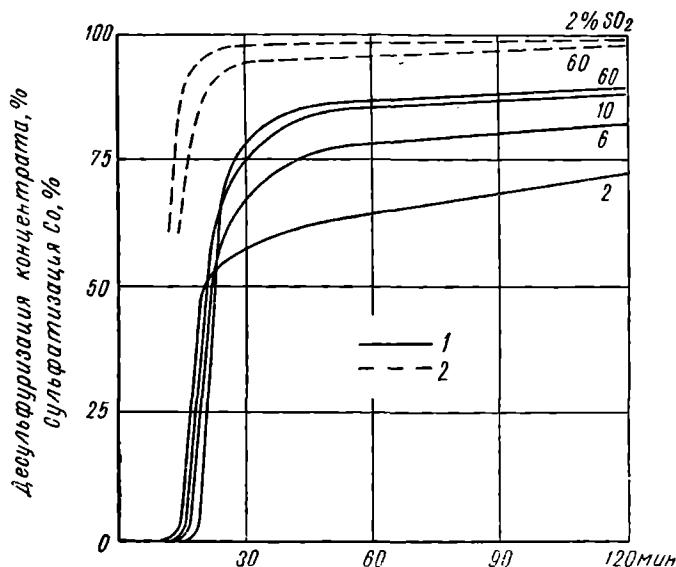


Рис. 4. Зависимость сульфатизации Co 1 и десульфуризации концентрата 2 от продолжительности обжига при различных концентрациях сернистого ангидрида в газовой фазе.

зависимость, сохраняющая до 10% сернистого ангидрида. Для кобальта эта зависимость при 650, 700 и 750° С выражается уравнениями:

$$\alpha_{650} = A_1 - 0,2 \frac{1}{p_{\text{SO}_2}};$$

$$\alpha_{700} = A_2 - 0,5 \frac{1}{p_{\text{SO}_2}};$$

$$\alpha_{750} = A_3 - \frac{1}{p_{\text{SO}_2}},$$

где A_1 , A_2 , A_3 — постоянные, зависящие от температуры обжига и содержания кобальта в концентрате.

Как видно из уравнений, с повышением температуры возрастает влияние обратной реакции на результаты процесса сульфатизации.

Повышение концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе с 2 до 60% не изменяет характера зависимости сульфатизации металлов во времени (рис. 4), уменьшает скорость окисления концентрата, увеличивает степень сульфатизации металлов и не оказывает влияния на скорость процесса в третьем периоде обжига. Увеличение степени сульфатизации металлов при этом достигается в периоде интенсивной сульфатизации металлов. Достигнутое в этом периоде преимущество в степени сульфатизации металлов сохраняется в течение третьего периода. Повышение концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе до 40—60%

при достаточной концентрации кислорода в ней не вызывает падения степени сульфатизации металлов. Это позволяет вести обжиг при резко повышенном содержании сернистого ангидрида в отходящих газах, что разрешает значительно сократить объем аппаратуры сернокислотного производства. Повышать концентрацию сернистого ангидрида в отходящих газах целесообразно за счет обогащения дутья кислородом, оборота газов и применения печей кипящего слоя с двумя и более подинами.

Обогащение дутья кислородом при постоянной и достаточно высокой концентрации сернистого ангидрида в нем приводит к повышению степени сульфатизации металлов (рис. 5) до 5—8%. Обогащение дутья кислородом выше 30% при низких концентрациях сернистого ангидрида в газовой фазе (особенно при относительно высоких температурах обжига)

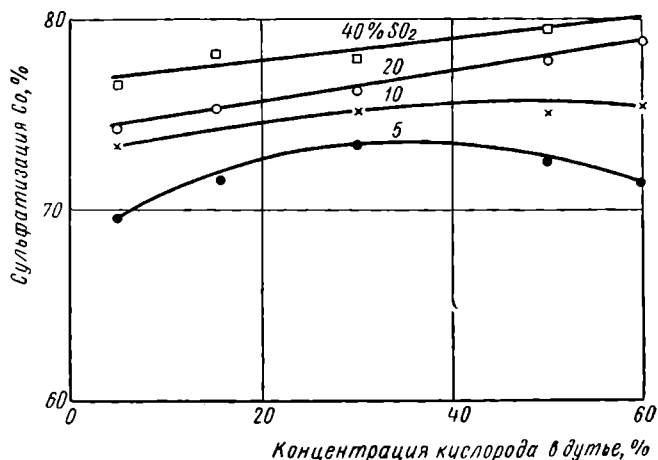


Рис. 5. Зависимость сульфатизации кобальта от концентрации кислорода в газовой фазе при 700° С. Концентрация сернистого ангидрида в газовой фазе 40, 20, 10 и 5%.

сопровождается падением степени сульфатизации металлов вследствие резкого разогрева поверхности частиц в момент их окисления. Разогрев поверхности частиц, нарушая температурный режим процесса сульфатизации, приводит к спеканию отдельных частиц и тем создает благоприятные условия для образования ферритов цветных металлов соединений, не сульфатируемых смесями сернистого ангидрида и кислорода.

Повышение концентрации сернистого ангидрида в дутье до 40—60% вследствие его затормаживающего действия на процесс окисления сульфидов резко снижает возможность и температуру разогрева поверхности частиц в момент их окисления, уменьшает спекание частиц, увеличивает парциальное давление серного ангидрида в газовой фазе и предотвращает ферритообразование. Совокупное действие этих факторов увеличивает степень сульфатизации цветных металлов.

Уменьшение концентрации кислорода в дутье ниже 20% снижает степень сульфатизации металлов (рис. 5) более существенно при низких концентрациях сернистого ангидрида в газовой фазе (5%) и незначительно при высоких. Уменьшение содержания кислорода в дутье ниже 5% при всех концентрациях сернистого ангидрида в газовой фазе приводит к резкому падению степени сульфатизации металлов. Поэтому концентрация кислорода в отходящих газах промышленных печей сульфатирующего обжига пиритных концентратов целесообразна в пределах 7—10% и не ниже 5%.

Обогащение дутья кислородом равно как и увеличение количества дутья, подаваемого в печь [Бумажнов, 1963], не изменяя характера зависимости степени сульфатизации металлов во времени, увеличивает скорость окисления сульфидов, сокращает продолжительность окислительного периода сульфатирующего обжига пропорционально количеству кислорода, поданного дополнительно в реакционное пространство, увеличивает степень сульфатизации металлов и не оказывает влияния на скорость процесса в третьем периоде обжига. Увеличение степени сульфатизации металлов достигается в периоде интенсивной сульфатизации и сохраняется до конца обжига. Совместное действие повышенных концентраций кислорода и сернистого ангидрида в газовой фазе приводит к значительному (до 10—15%) увеличению степени сульфатизации металлов.

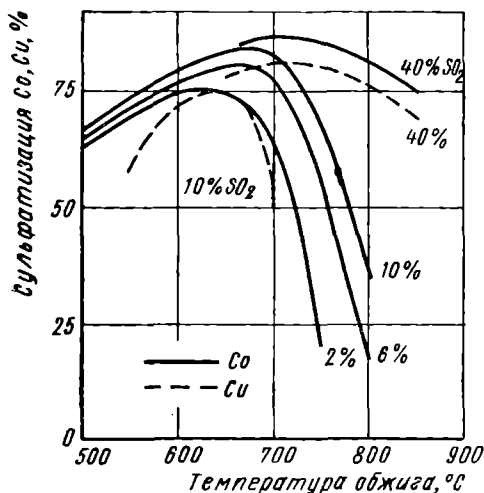


Рис. 6. Зависимость сульфатизации Co и Cu от температуры и условий обжига.

Зависимость степени сульфатизации металлов от температуры обжига выражается кривой с максимумом, положение которого определяется концентрацией сернистого ангидрида в газовой фазе (рис. 6). Чем выше концентрация сернистого ангидрида в газовой фазе, тем более высокой температуре соответствует максимум на кривой сульфатизации. Изменение концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе с 2 до 10% при низких температурах (500—600° С) не оказывает резкого влияния на степень сульфатизации металлов. В интервале 600—700° С влияние более существенно, а при дальнейшем повышении темпера-

туры резко падает степень сульфатизации металлов. При концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе 10% максимальное извлечение меди достигается при 650° С, кобальта — при 700° С. Оптимальной температурой сульфатирующего обжига пиритного концентрата при содержании сернистого ангидрида в отходящих газах 10% следует считать интервал 650—700° С. Увеличение концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе до 40—60% и наличие его в дутье позволяют повысить оптимальную температуру сульфатирующего обжига пиритного концентрата до 750° С без снижения степени сульфатизации цветных металлов. Таким образом, не может быть единой оптимальной температуры сульфатирующего обжига пиритного концентрата: она определяется концентрацией сернистого ангидрида в газовой фазе.

В отличие от цветных металлов степень сульфатизации железа с повышением температуры уменьшается, но до 600—650° С остается большой величиной (до 9%), а концентрация его в растворе в десятки раз превосходит концентрацию цветных металлов. Это усложняет переработку таких растворов и резко снижает ее экономическую эффективность. Интенсификация процесса сульфатирующего обжига за счет повышения концентрации сернистого ангидрида и введения специальных добавок еще больше увеличивают степень сульфатизации железа. Поэтому температура сульфатирующего обжига пиритного концентрата не может быть ниже 650° С. При 700° С и выше и концентрации сернистого ангидрида

в газовой фазе 10 % степень сульфатизации железа несравненно меньше, чем при низких температурах (0,1—0,2 %). Обогащение дутья кислородом, повышение концентрации сернистого ангидрида и введение специальных добавок в шихту увеличивают степень сульфатизации железа и в этом диапазоне температур. Однако степень сульфатизации железа при этом не превышает 1—2 %, что не оказывает серьезного влияния на экономическую эффективность переработки получаемых растворов. Таким образом, и с точки зрения селективности сульфатизации цветных металлов и железа целесообразно сульфатизирующий обжиг пиритного концентрата проводить при более высокой температуре (700—750° С). Это увеличивает скорость диссоциации пиритного концентрата, его окисление и скорость суммарного процесса сульфатизации цветных металлов. Поэтому сульфатизирующий обжиг при повышенных температурах и концентрациях сернистого ангидрида и кислорода в газовой фазе является интенсифицированным.

Введение серной кислоты или ее паров в кипящий слой увеличивает степень сульфатизации цветных металлов на 5—7 % в сравнении с сульфатизацией в присутствии только сернистого ангидрида (10 %) в газовой фазе. Увеличение степени сульфатизации металлов в присутствии серной кислоты определяется не только благоприятным сдвигом равновесия реакций сульфатизации, но и ее способностью разрушать ферриты цветных металлов, чего нельзя достигнуть при обжиге в присутствии только серного и сернистого ангидридов.

Введение паров воды в кипящий слой не оказывает влияния на степень сульфатизации металлов, так как при температурах обжига 700° С и выше равновесие в системе H_2O-SO_3 сильно сдвинуто в сторону образования серного ангидрида, серная кислота в заметном количестве не образуется и сульфатизация металлов осуществляется только за счет серного ангидрида.

Введение сульфата натрия в шихту увеличивает степень сульфатизации металлов (рис. 7). Оптимальным расходом сульфата натрия следует считать 1,5—2,5 % от веса концентрата. Повышение расхода сульфата более чем до 5 %, вследствие увеличения количества жидкой фазы, образующейся при обжиге в присутствии сульфата натрия, приводит к нарушению кипения слоя и залеганию материала.

Введение сульфата натрия в процесс обжига увеличивает степень сульфатизации кобальта при низких концентрациях сернистого ангидрида (10 %) до 10 % и при высоких (40 % и выше) до 5—7 %. Степень сульфатизации металлов при низких температурах обжига (650° С) увеличивается больше, а при высоких (800—850° С) меньше. Заметное влияние на нее оказывает введение сульфата натрия в процесс обжига при температурах выше 500—550° С, т. е. при появлении жидкой фазы. Увеличение степени сульфатизации металлов в присутствии сульфата натрия объясняется образованием химических соединений и твердых растворов сульфатов цветных металлов с сульфатом натрия. Это предотвращает образование ферритов в процессе обжига.

Лучшим способом введения сульфата в шихту следует признать окатывание концентрата водным раствором сульфата натрия. Однако проведенные исследования показывают, что эффективность действия сульфата натрия, введенного в шихту в твердом виде, существенно не снижается.

Содержание кобальта в кеках от выщелачивания зависит от содержания его в исходном концентрате. При изменении содержания кобальта в концентрате от 0,1 до 0,5 % содержание его в кеке от выщелачивания изменяется с 0,045 до 0,08 %.

Как видно из рис. 8, при концентрации сернистого ангидрида в газовой фазе в пределах 10% уменьшение исходного содержания кобальта ниже 0,10% резко снижает его извлечение, т. е. делает материал мало пригодным для промышленного использования. Обогащение дутья кислородом, введение сульфата натрия в шихту, а сернистого ангидрида в дутье и повышение концентрации сернистого ангидрида в отходящих газах увеличивают извлечение кобальта в раствор на 7—10% при содержании его в исходном концентрате 0,1—0,15%. При более высоком содержании кобальта увеличение его извлечения в раствор за счет указанных факторов несколько меньше (3—4%).

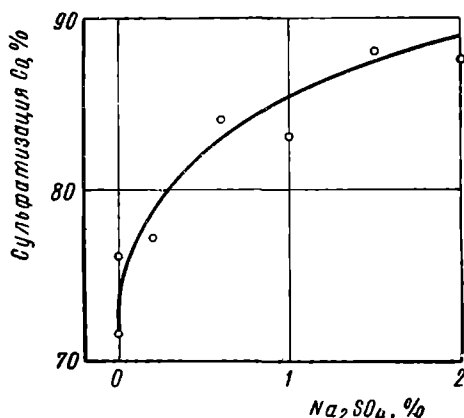


Рис. 7. Влияние расхода сульфата натрия на сульфатизацию Со. Температура обжига 680° С.

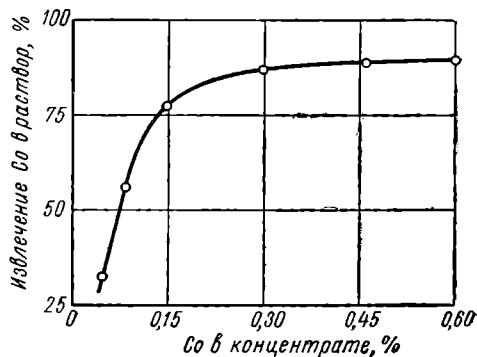


Рис. 8. Зависимость извлечения Со в раствор от содержания его в исходном концентрате.

Проведенные исследования показывают, что целесообразно различать два режима сульфатирующего обжига пиритного концентрата.

1. Обычный сульфатирующий обжиг с воздушным дутьем и невысокими концентрациями сернистого ангидрида в отходящих газах. Режим такого обжига: температура процесса 700—650° С, концентрация в отходящих газах сернистого ангидрида не менее 10% и кислорода 7—10%.

2. Интенсифицированный сульфатирующий обжиг пиритного концентрата. Режим обжига: концентрация в дутье сернистого ангидрида 20—40%, кислорода 30—40%; концентрация в отходящих газах сернистого ангидрида 40—60%, кислорода 5—10%; температура процесса 750° С, расход сульфата натрия 1,5—2,5% от веса концентрата.

Интенсифицированный сульфатирующий обжиг пиритного концентрата обеспечивает степень сульфатизации кобальта не менее 80% (даже для бедных концентратов с 0,15—0,2% кобальта), меди 75%, никеля и цинка 70%, что на 10—15% превышает извлечение при обычном обжиге.

Внесенные изменения параметров процесса приводят к значительной его интенсификации, опровергая мнение о сульфатирующем обжиге, как о процессе малопродуктивном.

ЛИТЕРАТУРА

Агречева Р. А. Равновесие реакций взаимодействия сульфатов меди и кобальта с сернистым железом. В Сб. науч. тр. Моск. ин-та цветных металлов и золота, № 25, 1965.

Бабенко Р. А. Изучение сульфатизирующего обжига цинково-медных концентратов в кипящем слое. Автореф. дисс. Свердловск. Политехн. ин-т, 1958.

Бумажнов Ф. Т. Сульфатизирующий обжиг пиритного концентрата. Зап. ЛГИ, т. XLII, вып. 3, 1963.

Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я., Гудима Н. В. Кобальт. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949.

Поповкина Л. А. Результаты изучения окисления сульфидов термовесовым методом. Тр. и мат-лы ин-та Унипромедь, вып. 4, 1958.

Сяочжипайн, Смирнов В. И., Срывалин И. Т. Термодинамика процессов сульфатизирующего обжига конвертерных шлаков в кипящем слое. Тр. Уральск. политехн. ин-та, сб. № 98, 1960.
