Записки Ленинградского орденов Ленина и Трудового Красного Знамени горного института им. Г. В. Плеханова, т. XLII, вып. 3, 1963 г.

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ ПРОЦЕССА ХЛОРИДОВОЗГОНКИ КОБАЛЬТА ИЗ ОГАРКОВ ПИРИТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

А. К. Орлов, И. Н. Пискунов

I

Пиритные концентраты, получаемые при обогащении многих полиметаллических руд, содержат обычно, кроме железа и серы, небольшое количество кобальта, меди, цинка, свинца, никеля и других металлов. При использовании этих концентратов для производства серной кислоты извлекается основная масса серы, а получаемые огарки являются по содержанию в них железа промышленной рудой. Ввиду низкого содержания цветных металлов для их извлечения не могут быть использованы обычные методы и схемы, применяемые при получении этих металлов из богатых руд.

Известно несколько способов переработки пиритных огарков. Отметим некоторые из них.

1. Водное выщелачивание огарков после сульфатизирующего обжига пиритных концентратов, при котором основная масса серы удаляется в газы, а цветные металлы переводятся в сульфаты.

2. Сульфато-хлорирующий обжиг огарков пиритных концентратов с добавкой 8—10% поваренной соли и некоторого количества необожженного концентрата. В этом случае также основная масса цветных металлов переводится в сульфаты и хлориды и извлекается из огарка при последующем выщелачивании.

Одним из крупных недостатков обоих способов является необходимость выщелачивания большого количества огарков и получение довольно бедных растворов.

3. Высокотемпературный (1100—1350°) хлорирующий обжиг огарков с твердыми хлорирующими добавками (NaCl или $CaCl_2$), при котором цветные металлы отгоняются в виде хлоридов, а железо улетучивается в незначительной степени. Работа этим методом связана с высокими температурами, а следовательно, с большим теплопотреблением.

Кроме того, при переработке пиритных огарков указанными методами извлечение цветных металлов обычно не превышает 85%, а во многих случаях оно даже ниже.

Более совершенной схемой переработки огарков представляется отгонка цветных металлов в виде хлоридов в печи КС с использованием в качестве хлорирующего агента газообразного хлора. Хлориды многих металлов обладают низкой температурой кипения, хорошей летучестью и растворимостью в воде [1, 2].

При воздействии хлора или его соединений (S_2Cl_2, CCl_4, NaCl, $CaCl_2$ и др.) на металлы или их соединения легко образуются хлориды металлов, обладающие указанными свойствами, поэтому процессы хлорирования газообразным хлором и его соединениями различных видов

сырья, содержащих цветные, благородные и редкие металлы, издавна привлекают внимание.

В 1897 г. Суинборн и Е. Акшрофт предложили способ переработки комплексных руд, содержащих свинец, цинк и другие металлы, газообразным хлором [32, 33]. В 30-х годах Д. М. Чижиков в итоге исследований процессов хлорирования различных соединений меди, цинка, свинца и железа, а также полиметаллических руд и концентратов установил, что сульфиды свинца, цинка, меди, серебра и железа начинают взаимодействовать с газообразным хлором уже при 100°, а при 700° степень хлорирования сульфидов составляет 100% [3—6]. Окислы меди, цинка, и свинца начинают хлорироваться при более высоких температурах, но и они при 650—750° полностью превращаются в хлориды. Устойчивы сульфаты свинца, меди и цинка, которые при 700° переходят в хлориды всего на 25—27%.

Работами Э. Циэлинского [34] по хлорированию чистых соединений никеля, кобальта и железа установлено, что хлорирование сульфидов никеля и кобальта начинается при температуре около 100°, и практически они целиком переходят в хлориды при 550—600° Сульфид железа образует хлорид железа уже при комнатной температуре с полным превращением в хлорид при 250°. Окислы никеля и кобальта также легко образуют хлориды, и при 500° реакция их хлоридообразования протекает практически до конца, тогда как окись железа начинает заметно хлорироваться лишь при 700° и выше.

Г Г Уразов и Д. П. Богацкий [7—11], изучавшие процессы хлорирования сульфидов никеля и железа, их окислов, а также руд цветных и редких металлов, установили, что хлорирование никеля из гарниерита протекает весьма трудно и реакция полностью завершается при 1100—1150° Предварительное восстановление или добавка восстановителя в шихту при хлорировании, так же как и добавка сульфидов, сильно активирует процесс.

Повышение эффективности процесса и снижение температуры хлорирования окислов в присутствии восстановителя отмечены и другими исследователями [12—16].

При хлорировании с сульфидными добавками образуется S_2Cl_2, которая является хорошим хлорирующим агентом, а также катализатором, ускоряющим процесс хлорирования газообразным хлором [17].

Скорость реакций хлорирования окислов меди, никеля и кобальта газообразным хлором увеличивается с повышением температуры, а скорость разложения хлоридов — с повышением концентрации кислорода в газовом потоке и с повышением температуры [18, 19].

Большое число работ посвящено переработке различных видов сырья хлорированием с использованием твердых хлорирующих агентов ($NaCl$ или $CaCl_2$). Процесс может осуществляться при низких температурах без отгонки хлоридов и при высоких, когда хлориды отгоняются. Б. Н. Лебедев исследовал возможность использования хлоридовозгонки для переработки пиритных огарков и полиметаллических промышленных продуктов обогатительных фабрик [20, 21].

Детально изучен способ переработки пиритных огарков методом хлоридовозгонки в Гинцветмете [22]. Подобные же идеи заложены в швейцарском [23] и чехословацком [24] патентах по хлорированию железных руд для извлечения цветных металлов.

Исследования А. Р. Бабенко и Г И. Леонтьева [25] посвящены переработке пиритных огарков хлорирующим обжигом в кипящем слое при низких температурах.

Кинетика хлорирования никеля, кобальта, железа и их соединений газообразным хлором изучалась С. И. Денисовым [26—28]. Установлено, что сульфиды никеля и кобальта начинают хлорироваться при

температуре около 200° и практически хлорирование завершается при 600° Сульфиды железа FeS и FS_2 начинают хлорироваться при температуре около 100°, а при 200° они взаимодействуют с хлором со взрывом, пирротин Fe_7S_8 хлорируется немного хуже.

Металлические никель, кобальт и железо хлорируются тоже хорошо. Окислы никеля и кобальта начинают хлорироваться при температуре ниже 300—400°, а при 700° они хлорируются почти полностью. Значительно хуже хлорируются высшие окислы железа Fe_2O_3 и Fe_3O_4, температура начала хлорирования которых выше 500° Даже при 700° процесс хлорирования протекает весьма медленно. Силикаты никеля и кобальта хлорируются хуже, чем окислы этих металлов. Начало хлорирования их соответствует температуре выше 400°, а при 700° двухчасовое хлорирование оказывается недостаточным. Еще хуже хлорируются ферриты никеля и кобальта. Процесс их хлорирования начинается при температуре около 500°; при 700° и двухчасовом хлорировании переходит в хлориды около 27% кобальта и около 9% никеля. Степень хлорирования ферритов заметно возрастает с повышением температуры и с увеличением продолжительности хлорирования.

С. И. Денисовым изучена также кинетика хлорирования металлических никеля, кобальта и железа, их окислов и сульфидов в присутствии окислителей (кислорода и паров воды) в газовой фазе. При этом установлено, что при хлорировании металлических никеля и кобальта при 600° присутствие до 30—40% кислорода или паров воды в газовой смеси не снижает существенно степени их хлорирования, а степень хлорирования железа резко снижается.

При хлорировании окислов в присутствии кислорода и паров воды закись никеля хорошо хлорируется даже в присутствии 50—60% кислорода. На хлорирование закиси кобальта присутствие кислорода до 20% не оказывает существенного влияния, а дальнейшее увеличение содержания кислорода приводит к резкому снижению степени хлорирования. Степень хлорирования Fe_2O_3 уменьшается прямо пропорционально содержанию кислорода. Присутствие до 30% воды не снижает заметно степени хлорирования окислов никеля и кобальта. Степень хлорирования Fe_2O_3 уменьшается прямо пропорционально количеству паров воды.

Присутствие кислорода до 35% и воды до 50% в газовой смеси мало снижает степень хлорирования сульфидов никеля и кобальта, а сульфид железа FeS при этом подавляется значительно.

Краткий обзор литературных данных позволяет сделать следующие выводы.

1. Селективное хлорирование необожженных пиритных концентратов может осуществляться при невысокой температуре (до 500°), когда хлориды таких цветных металлов, как кобальт, медь, цинк, никель, кадмий, еще мало летучи, а железо может быть отогнано в виде $FeCl_3$. Однако для бедных пиритных концентратов такое хлорирование применять нецелесообразно, так как расход хлора будет очень велик.

2. Для эффективного использования пиритного концентрата, содержащего ценные цветные металлы, целесообразно провести обжиг пиритного концентрата для перевода металлов в окислы, так как окислы цветных металлов хорошо хлорируются при сравнительно невысоких температурах, а окислы железа хлорируются значительно хуже. Селективность при хлорировании обожженного материала может быть достигнута проведением процесса при температуре выше 700°, при которой хлориды большинства металлов обладают хорошей летучестью.

При обжиге нужно избегать образования ферритов цветных металлов, так как они хлорируются значительно хуже чистых окислов.

В. Д. Мишин и Л. И. Кабанова [29], изучавшие температурные условия и кинетику образования феррита кобальта, приводят следующие

данные о влиянии температуры на скорость образования феррита (при прокаливании смеси окислов кобальта и железа в течение 1 часа):

°С	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400
Содержание связанного Со, % от его содержания в шихте	3,10	8,92	20,18	24,80	30,20	52,80	80,00	89,80	90,50	98,00	99,30

В исследованиях Я. И. Герасимова [30, 31] показано, что при одночасовом нагреве смесей окислов образование ферритов никеля и кобальта начинается при температуре около 700° Затем скорость образования ферритов возрастает с увеличением температуры, и процесс приближается к пределу при 1100°

II

Процесс хлорирования пиритных огарков газообразным хлором — типичный гетерогенный процесс. Проведение хлоридовозгонки в кипящем слое создает наиболее благоприятные условия для массообмена и теплообмена, поэтому в наших исследованиях принят этот метод.

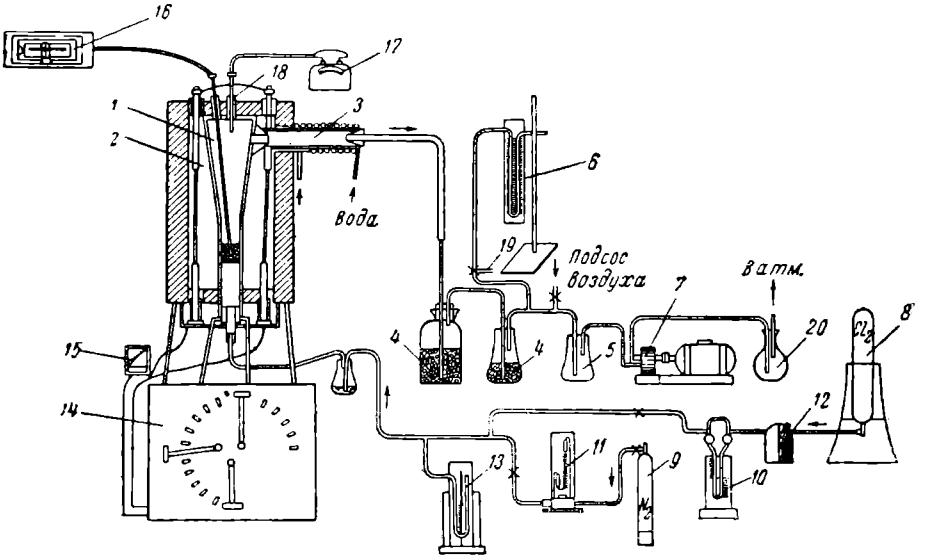


Рис. 1. Схема укрупненной лабораторной установки для хлорирования:

1 — реактор; *2* — нагревательная печь с карборундовыми стержнями; *3* — конденсатор для сбора хлоридов в твердом виде; *4* — склянка с фарфоровыми кольцами, наполненная водой; *5* — склянка для улавливания брызг; *6* — *U*-образный манометр для замера разрежения; *7* — насос для отсоса газов; *8* — баллон с хлором; *9* — баллон с азотом; *10* — реометр для замера расхода хлора; *11* — реометр для замера расхода азота; *12* — склянка с хлористым кальцием; *13* — *U*-образный манометр для замера давления газа; *14* — трансформатор; *15* — амперметр; *16* — потенциометр с термопарой для замера температуры в слое; *17* — гальванометр с термопарой для замера температуры в верхней части реактора; *18* — патрубок для загрузки материала; *19* — забор газа на анализ содержания кислорода; *20* — контрольная колба

Исследовались пиритные концентраты, подвергнутые предварительно окислительному обжигу в условиях, обеспечивающих минимальное образование ферритов цветных металлов.

Результаты первых серий опытов хлоридовозгонки оценивались по поведению железа и кобальта. В последующих опытах изучалось также поведение меди и цинка.

Предварительные опыты проводились в малом кварцевом реакторе. Навеска огарка (4—5 *г*) хлорировалась в течение 15 *мин* в атмосфере чистого хлора при 700, 800, 900° По анализам остатков от хлорирования установлено, что кобальт переходит в газовую фазу на 85—95%; с повышением температуры увеличивается как степень хлорирования кобальта, так и (особенно резко) степень хлорирования железа, уже при 800—900° достигающая 30%.

Эти исследования показали возможность отгонки основной массы кобальта в виде хлорида, а также необходимость создания таких условий при хлорировании, которые способствовали бы снижению степени хлорирования железа. Последнее достигается хлорированием в среде хлора, разбавленного инертным газом. Поэтому дальнейшие исследования проводились в среде хлора, разбавленного азотом, как наиболее доступным и дешевым газом, инертным в данных условиях. Исследования проводились на укрупненной лабораторной установке (рис. 1) в фарфоровом реакторе (рис. 2).

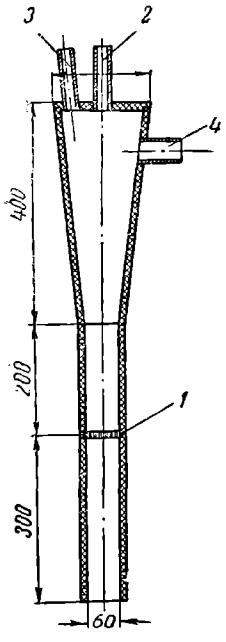


Рис. 2. Реактор:
1 — решетка; *2* — патрубок для загрузки материала и замера температуры в верхней части реактора; *3* — патрубок для выгрузки остатка от хлорирования и замера температуры в слое; *4* — патрубок для отвода конденсата

Технический азот содержал до 2% кислорода, поэтому при исследовании влияния температуры на процесс хлоридовозгонки концентрация хлора в газовой смеси составляла 8%. Согласно С. И. Десову, присутствие до 20% кислорода (от суммы кислорода и хлора) незначительно снижает степень хлорирования окиси кобальта.

Так как фарфоровый реактор не выдерживает резких колебаний температуры, которые возникают при загрузке холодного огарка в разогретый реактор, то первоначально огарок загружался в холодный реактор и затем разогревался до температуры хлорирования. После этого из системы вытеснялся воздух пропусканием азота в течение 10 *мин* и далее производилась подача газовой смеси, содержащей хлор. Расход газа 15—16 *л/мин*. Исследования проводились с навесками огарка по 100 *г*. Крупность огарка — 0,16 *мм*.

Ввиду малого количества получающихся хлоридов кобальта и трудности их полной конденсации извлечение кобальта в газовую фазу рассчитывалось по содержанию его в остатках от хлорирования. Извлечение железа в продукты хлорирования оценивалось по количеству его в фильтратах от выщелачивания конденсата.

При одночасовом хлорировании огарка в пределах 700—1000° извлечение кобальта в газовую фазу было значительно ниже полученного в предварительных опытах (не превышало 70%), а при 800 и 900° оно было даже ниже, чем при 700 и 1000° Последнее объясняется образованием ферритов кобальта в процессе нагрева огарка до температуры хлорирования; при 1000° происходит частичное разложение ферритов под действием хлора. Это предположение подтвердилось опытами, в которых подача хлора начиналась при 450° (когда практически образования ферритов еще не происходит), и далее продолжался нагрев до температуры хлорирования. В этих опытах достигнуто извлечение кобальта в газовую фазу до 75% при 700° и около 90% при 800°

Таким образом, была доказана необходимость проведения хлоридовозгонки с загрузкой огарка в разогретый до температуры хлорирования реактор. С этой целью фарфоровый реактор был заключен в кожух из нержавеющей стали, а пространство между кожухом и реактором заполнялось огнеупорной массой. Однако такой реактор все же растрескивался и после 6—9 опытов выходил из строя. Реактор же, изготовленный из специального термостойкого химического фарфора, хорошо выдерживал колебания температуры при загрузке.

Изучение влияния температуры в пределах 750—900° (при продолжительности 1 час и концентрации хлора в газовой смеси 8%) показало, что степень перехода кобальта в газовую фазу возрастает с повышением температуры, составляя при 750, 800 и 850° соответственно 75, 84, и 90,9%. Степень хлорирования железа увеличивается при этом более резко, составляя при соответствующих температурах 1,12; 3,57 и 9,1%.

Оптимальной температурой хлорирования следует считать 800° При этой температуре изучено влияние концентрации хлора в газовой смеси от 2 до 50% (продолжительность хлорирования 1 час) на степень извлечения кобальта и железа в возгоны. Извлечение кобальта в газовую фазу мало изменяется с увеличением концентрации хлора (рис. 3) и составляет 86,2% при 2% хлора и 91,4% при 50% хлора в газовой смеси. Напротив, извлечение железа в конденсат возрастает пропорционально увеличению концентрации хлора в газовой смеси, составляя соответственно при 2% хлора 2,05% и при 50% хлора 48,5%. Таким образом, целесообразность проведения процесса хлоридовозгонки при концентрациях хлора в газовой смеси, не превышающих 2%, очевидна.

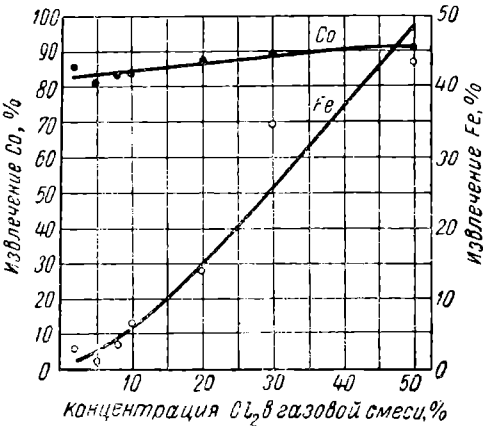


Рис. 3. Зависимость извлечения кобальта и железа в конденсат от концентрации хлора в газовой смеси при 800° в течение 60 *мин*

Влияние продолжительности хлорирования от 30 до 90 *мин* на степень извлечения кобальта и железа в конденсат изучалось при 800° и концентрации хлора в газовой смеси 2%. Установлено, что извлечение кобальта в газовую фазу при увеличении продолжительности хлорирования возрастает незначительно, а извлечение железа — более резко. Хлорирование в течение 60 *мин* обеспечит хорошее извлечение кобальта в газовую фазу при сравнительно небольшом извлечении железа (около 3%).

Проведенные исследования послужили основанием для постановки балансовых опытов в оптимальных условиях: при температуре 800°, концентрации хлора в газовой смеси 2%. Опыты проводились с навесками по 200 *г* трех проб огарков; каждой пробой огарка поставлено по 3 опыта. Опыты проводились в фарфоровом реакторе без кожуха. Материал загружался в холодный реактор, а затем разогревалась печь. Подача газовой смеси начиналась с 550°, а при 800° продолжительность хлорирования составляла 60 *мин*. Ввиду большой продолжительности подачи газовой смеси (120—154 *мин*) извлечение железа в конденсат повышенное: 5,4—8,23%. Извлечение кобальта в газовую фазу 85—90%. Медь и цинк переходят в газовую фазу на 80—90%.

Выход остатка от хлорирования составляет 95—97% от исходного огарка. Он содержит до 71% железа и незначительное количество цветных металлов и серы, являясь, таким образом, хорошим сырьем для доменного производства.

Переработка пиритных концентратов методом хлоридовозгонки может быть осуществлена в двух вариантах: с мокрой системой улавливания хлоридов и с конденсацией хлоридов в твердом виде. По обоим вариантам горячий огарок после окислительного обжига поступает в двухслойную печь кипящего слоя, в которой при температуре около

800° проводится процесс хлоридовозгонки. Газы из печи поступают в обогреваемый циклон (где температура около 750°), в котором отделяется основная масса пыли, но не происходит конденсации хлоридов. Затем они направляются на мокрое улавливание хлоридов, при котором циркуляцией растворов, идущих на орошение, могут быть получены богатые растворы. Часть этих растворов непрерывно отбирается и направляется на переработку. К газам, выходящим из конденсационной системы, добавляется необходимое количество хлора, и они вновь используются для хлорирования.

По второму варианту газы из обогреваемого циклона направляются в конденсатор, в котором при температуре около 300° конденсируется основная масса хлоридов цветных металлов и в меньшей степени железо. Из этого конденсатора по обогреваемому газопроводу газы могут опять поступать в печь для хлорирования. При этом в качестве хлорирующего агента будет использоваться и оставшееся хлорное железо (необходимое количество хлора добавляется к газам).

Можно также после конденсации цветных металлов из газов полностью улавливать хлорное железо, после чего добавлять к ним необходимое количество хлора и направлять в оборот. Сконденсированное хлорное железо используется для получения хлора и окиси железа.

Переработку растворов, получаемых при мокрой конденсации хлоридов и растворении твердого конденсата, можно осуществить по экстракционной схеме.

ВЫВОДЫ

1. Переработка огарков пиритных концентратов, содержащих цветные металлы, хлоридовозгонкой их в печи КС в атмосфере азота с небольшой примесью газообразного хлора позволяет извлечь в газовую фазу 85—90% кобальта, меди, цинка и других металлов, образующих хлориды, летучие при температуре хлоридовозгонки. Основная масса железа остается в остатке от хлорирования. Он содержит до 71% железа, незначительное количество цветных металлов и серы и является хорошим сырьем для доменного производства. Установлены следующие оптимальные условия хлоридовозгонки: температура 800°, концентрация хлора в газовой смеси не выше 2%, продолжительность хлорирования 60 *мин.*

2. Повышение концентрации хлора в газовой смеси от 2 до 50% мало влияет на степень возгонки кобальта, тогда как степень хлорирования окислов железа возрастает прямо пропорционально увеличению концентрации хлора.

3. Повышение температуры хлоридовозгонки выше 800° приводит к небольшому росту извлечения кобальта в газовую фазу, а степень возгонки железа при этом увеличивается довольно резко.

4. Хлоридовозгонка пиритных огарков может осуществляться по двум вариантам: с мокрой и сухой конденсацией хлоридов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перельман В. И. Краткий справочник химика. Госхимиздат, 1954.
2. Кубашевский О., Эванс Э. Термохимия в металлургии. Изд-во иностр. лит-ры, 1954.
3. Чижиков Д. М., Марголина Ш. Ш. Хлорный метод переработки медно-колчеданных огарков. «Химическая промышленность», 1935, № 8.
4. Чижиков Д. М., Балихина Г. С. Действие газообразного хлора на чистые сульфиды, окислы и сульфаты свинца, цинка, меди, серебра и железа в зависимости от температуры. Цветные металлы, 1935, № 4.
5. Чижиков Д. М. Хлорный метод переработки полиметаллических руд и концентратов. ОНТИ, 1936.

6. Чижиков Д. М., Френц Г. С. Хлорный метод переработки оловянных руд и концентратов. Изд-во АН СССР, 1941.
7. Богацкий Д. П. Хлоринация гарниерита. ДАН СССР, 1944, т. XV, № 2.
8. Богацкий Д. П. Пути хлоринации силикатно-окисленных никелевых руд. Журн. прикл. химии, 1946, № 6.
9. Уразов Г. Г., Морозов И. С., Уставщикова Г. В. Экспериментальное исследование переработки штейнов, содержащих никель, медь и железо, методом хлорирования. Цветные металлы, 1935, № 6.
10. Уразов Г. Г., Богацкий Д. П. Основы новой интенсифицированной технологии комплексной химической переработки полиметаллических железных руд. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, № 8.
11. Уразов Г. Г., Богацкий Д. П. Хлорный метод комплексной переработки силикатных руд металлов железной группы. Журн. прикл. химии, 1958, т. XXXI, вып. 3.
12. Бердников А. Е. Хлорирование бедных окисленных никелевых руд элементарным хлором. Цветные металлы, 1938, № 9.
13. Лосев К. Н. О переработке бедных никелевых руд хлорированием. Цветные металлы, 1940, № 2.
14. Покорный Е. А. Исследования в области хлорирования некоторых комплексных руд — вольфрамита, ванадита и хромита. Сб. «Извлечение и очистка редких металлов». Атомиздат, 1960.
15. Амирова С. А., Печковский В. В., Прохорова В. Г., Зуева Н. Д. Изучение условий хлорирования конверторного шлака. Уч. зап. Пермского гос. ун-та им. А. М. Горького, 1960, т. XVII, вып. 1.
16. Магидсон И. А. Карсанов Г. В., Калмыкова Т. В. Герасимова М. И. Селективное хлорирование хромовой руды. Журн. прикл. химии, 1961, т. XXXIV, вып. 11.
17. Фортунатов Н. С. Комплексная переработка сульфидных руд. Изд-во АН Укр. ССР, 1959
18. Тихонов А. И., Смирнов В. И. О кинетике хлорирования окислов меди, никеля и кобальта газообразным хлором. Вестн. АН Казах. ССР, 1957, № 6.
19. Тихонов А. И., Смирнов В. И., Срывалин И. Т. О кинетике разложения хлоридов кобальта, никеля и меди кислородом. Тр. УПИ им. С. М. Кирова, 1957, сб. 58.
20. Лебедев Б. Н. Хлоридовозгонка — новый метод извлечения благородных и цветных металлов и железа из пиритных огарков. Советская золотопромышленность, 1936, № 6
21. Лебедев Б. Н., Зарубин А. И. Исследование по применению метода хлоридовозгонки к полиметаллическим промпродуктам обогатительных фабрик Алтая. Изв. АН Казах. ССР. Серия горного дела, металлургии, строительства и стройматериалов, 1957, вып. 4 (15).
22. Забережный И. И., Рафалович И. М., Фоминых Е. Г. Комплексный способ переработки пиритных огарков. Цветные металлы, 1960, № 3.
23. Швейцарский патент № 314387 от 31 июля 1956 г.
24. Чехословацкий патент № 93299 от 15 декабря 1959 г.
25. Бабенко А. Р., Леонтьев Г. И. Хлорирующий обжиг пиритных огарков в кипящем слое. Цветная металлургия, 1961, № 17.
26. Денисов С. И. Изучение условий хлорирования никеля и его соединений газообразным хлором. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1959, № 2.
27. Денисов С. П. Изучение условий хлорирования кобальта, железа и его соединений газообразным хлором. Изв. вузов. Цветная металлургия, 1959, № 4.
28. Денисов С. П. Кинетика хлорирования металлов, окислов и сульфидов в присутствии окислителей. Научно-технич. информ. бюлл. ЛПИ им. М. И. Калинина Металлургия, 1959, № 10.
29. Мишин В. Д., Кабанова Л. И. Температурные условия и кинетика образования силиката, алюмината и феррита закиси кобальта. Тр. УПИ им. С. М. Кирова. Металлургия цветных металлов, 1957, сб. 58.
30. Герасимов Я. И., Булгакова Т. И., Симанов Ю. П., Клячко-Гурвич Л. Л. Исследование реакции образования ферритов кобальта и никеля. Журн. общей химии, 1948, т. XVIII, вып. 1.
31. Герасимов Я. И., Булгакова Т. И., Симанов Ю. П. Исследование реакции образования ферритов кобальта и никеля II. Журн. общей химии, 1949, т. XIX, вып. 2.
32. Swinburne. Trans. Faraday Soc. London, 1903.
33. Ashcroft E. A. Trans. Inst. Min. Met. London, 1903.
34. Zielinski E. Arch. für Erzbergbau, Erzaufarbeitung, Metallhütenwessen. B. J., 1934, N 1—4.