

УДК 549.321.13; 66.022.51

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СФАЛЕРИТА

© 2024 г. Р. И. Гуляева*, К. В. Пикулин**, С. Х. Эстемирова, С. В. Сергеева

Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: gulroza@mail.ru

**e-mail: pikulin.imet@gmail.com

Поступила в редакцию 12.04.2024 г.

После доработки 22.08.2024 г.

Принята к публикации 12.09.2024 г.

Рассмотрено влияние механоактивации на дисперсность и деформацию частиц природного образца сфалерита. Показано, что механоактивация минерала в течение 20 мин на высокоэнергетической планетарной мельнице приводит к снижению размеров кристаллитов до 20 нм, а степень микронапряжений кристаллической решетки сфалерита достигает 0.73–0.85%. Методами термогравиметрического, калориметрического и масс-спектрометрического анализов исследованы процессы окисления сфалерита до и после механоактивации в неізотермическом режиме нагревания до температуры 1000°C в потоке воздуха. Установлено, что механоактивация сфалерита ведет к небольшой интенсификации сульфатообразования, к снижению температуры и энтальпии термических эффектов и к выделению диоксида серы как продукта взаимодействия с кислородом начиная с температуры 150°C.

Ключевые слова: сфалерит, механоактивация, высокотемпературное окисление, воздух, термический анализ

DOI: 10.31857/S0002337X24070033, EDN: LQYZOZ

ВВЕДЕНИЕ

Одним из методов воздействия на физико-химическое состояние минералов является механическое измельчение, при котором происходит изменение размера частиц и, как следствие, их реакционной способности [1]. В свете использования нано- и ультрадисперсных материалов механоактивация становится все более актуальной. Так, интенсификация процессов выщелачивания, в том числе и автоклавного выщелачивания, механоактивированных сульфидов подтверждена в работах [2–5].

В сульфидных рудах цинк присутствует в основном в виде сфалерита, вюрцита, состав которых соответствует ZnS , либо марматита $(Zn,Fe)S$. Как известно, одним из основных способов получения металлического цинка является гидрометаллургиче-

ский метод, включающий окислительный обжиг цинкового сульфидного концентрата, обработку огарка разбавленной серной кислотой с переводом цинка в раствор и его электролиз [6]. Гидрохимический способ обработки сульфида цинка, плохо растворяющегося в разбавленных кислотах, в отличие от оксида цинка, при атмосферном давлении требует использования сильных окислителей, а при использовании кислот — применения автоклавного выщелачивания в присутствии кислорода [6]. Предварительная механоактивация сфалерита приводит к увеличению скорости его выщелачивания как при атмосферном, так и при повышенных давлениях [3, 5, 7], что объясняется увеличением удельной площади поверхности, повышением реакционной способности и изменениями кристаллической структуры сфалерита.

Механоактивирование сфалерита было предметом изучения в работах [8–16]. Использование методов инфракрасной и фотоэлектронной спектроскопии поверхности частиц сфалерита (0.87% Fe), подвергнутых механоактивации (камера и шарики из карбида вольфрама, скорость вращения 400 об./мин, массовое соотношение порошок : шары = 1 : 72, атмосфера – воздух, продолжительность 2–60 мин), позволило выявить небольшое изменение валентного состояния серы [9]. По данным [10], повышение скорости вращения до 1110 об./мин и продолжительности механоактивации сфалерита, содержащего 15.5% Fe, до 240 мин позволило перевести половину сульфидной серы на поверхности минерала в шестивалентную сульфатную форму. При механоактивации в условиях низких оборотов (200 об./мин), продолжительности до 260 мин и соотношении сфалерит : шары, равном 1 : 25 [10–12], сфалерит довольно стабилен как в атмосфере азота, так и на воздухе. Показано, что содержание элементной серы в механически активированном сфалерите остается постоянным (~0.5 мг/г), в то время как коэффициент искажения решетки повышается с увеличением продолжительности измельчения.

Сведения, касающиеся влияния механоактивации на процессы высокотемпературного окисления сфалерита, немногочисленны. Изменение температур тепловых эффектов по данным дифференциального термического анализа при увеличении удельной поверхности частиц сфалерита, содержащего до 11.3 мас.% Fe и подвергнутого активации в течение 5–60 мин, при массовом соотношении сфалерит : шары, равном 1 : 286, в потоке воздуха в зависимости от продолжительности механоактивации показано в работе [13]. Авторами отмечено снижение температурных максимумов экзотермических эффектов в области 350–800°C с увеличением продолжительности механоактивации до 60 мин, а также образование сульфата цинка. Стоит также отметить, что указанные параметры механоактивации нецелесообразны с точки зрения промышленной реализации процесса. В работе [12] на основании результатов термогравиметрии

отмечены убыль массы в области 380–830°C при окислении в среде кислорода неактивированного сфалерита и повышение массы механоактивированного в течение 40–260 мин образца; показано образование $Zn_3O(SO_4)_2$. Однако отсутствует подробное изучение механизма процесса высокотемпературного окисления механоактивированного сфалерита.

Целью работы явилось изучение влияния продолжительности высокоэнергетической механоактивации на механизм и интенсивность процессов окисления природного сфалерита в условиях неизотермического нагрева в потоке воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали образец природного минерала сфалерита (Zn,Fe)S Дальнегорского месторождения (Россия). Содержание элементов в минерале составило, мас. %: 60.42 Zn, 30.40 S, 3.44 Fe, 3.16 Pb, 0.20 Mn, 0.30 SiO₂.

Для получения ультрадисперсных порошков образцы подвергали механоактивации в режиме сухого помола в высокоэнергетической планетарной мельнице Fritsch Pulverizette 7 с гарнитурой из карбида вольфрама (объем чаши – 80 мл, количество шаров диаметром 10 мм – 30 шт (236 г), объем загружаемого материала – 20 мл, что соответствовало 32.2 г измельченного сфалерита), скорость вращения размольных стаканов – 800 об./мин. С целью исключения локального перегрева размол образцов вели поэтапно, с периодичностью этапов от 1 до 5 мин, на воздухе. Суммарная продолжительность помола для сфалерита составила 20 мин. После каждого этапа образцы подвергали рентгенофазовому анализу (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000, $CuK_{\alpha 1}$ -излучение, диапазон углов по 2θ 20°–100°, выдержка 2 с.

Анализ дефектности структуры проводили по значениям областей когерентного рассеяния (ОКР), которые определяли на основе данных об уширении дифракционных линий. Размеры ОКР и величины микронапряжений рассчитывали по формулам Селякова–Шеррера и Уилсона–Стокса [17]:

$$D = \frac{k\lambda}{(\beta_0 - \beta_1) \cos \theta}, \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_0 - \beta_1}{4 \cdot \operatorname{tg} \theta}, \quad (2)$$

где D – размер ОКР, Å; k – коэффициент, зависящий от формы кристаллита, $k = 0.97$; $\lambda = 1.5406$ Å – длина волны $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучения; β_0 – физическая ширина дифракционного максимума; β_1 – инструментальное уширение дифракционного максимума; θ – угол рассеяния; ε – величина микронапряжений. Величины ОКР исходных и активированных образцов находили по измерению полуширины дифракционных отражений в плоскости (111). Инструментальное уширение определяли по эталону, в качестве которого был использован полупроводниковый кремний. Параметры элементарной ячейки рассчитывали по четырем дифракционным максимумам – 400, 331, 422, 511 – методом наименьших квадратов. Погрешность вычислений постоянной решетки составила 0.00005 нм, объема ячейки – 0.0005 нм³.

Электронные изображения частиц сфалерита до механоактивации получены с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40. Изображения и состав частиц сфалерита после механоактивации получены на автоэмиссионном электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU, оборудованном энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy 350 Xmax 80 (Oxford Instruments).

Для изучения процессов окисления использовали термоанализатор NETZSCH STA 449C Jupiter, сопряженный с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C Aeolos. Опыты проведены методами совмещенной термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в алундовых тиглях без крышек в условиях непрерывного нагрева образцов массой около 6.50 мг до 1000°C со скоростью 10°C/мин в потоке синтетического воздуха (50 см³/мин). При определении численных значений температур и тепловых эффектов (ΔQ) использовали стандартные функции и настройки программного пакета NETZSCH Proteus

Thermal Analysis [18]. Точность измерения температур и тепловых эффектов составила менее $\pm 3^\circ\text{C}$ и $\pm 10\%$ соответственно. Анализ образующихся газов проводили в режиме заданных массовых чисел. Термодинамические расчеты выполнены на базе программного комплекса Outokumpu HSC Chemistry for Windows [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам РФА (рис. 1), исходный образец преимущественно представлен сфалеритом (кубическая сингония, пр. гр. $F-43m$). Ранее было установлено [20], что исследуемый сфалерит имеет состав $\text{Zn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{S}$. Наблюдаемые дифракционные линии малой интенсивности относятся к PbS, его содержание мало и связано с трудностью разделения составляющих минерала.

Согласно данным электронной микроскопии (рис. 2), исходный измельченный в агатовой ступке образец сфалерита, не подвергнутый механоактивации, является полидисперсным, размер его частиц составляет менее 15 мкм. Механоактивация сфалерита в течение 1 мин (рис. 3а) значительно уменьшает (до 1–3 мкм) размер частиц, форма которых становится более округлой. Увеличение продолжительности механоактивации до 16 мин приводит к еще большему измельчению частиц, размер которых колеблется в пределах 46–115 нм, а средний размер в поле зрения микроскопа составляет 79 нм (рис. 3б). В целом механоактивация приводит к диспергированию сфалерита и образованию агломератов различных размеров. Согласно элементному анализу, состав некоторых частиц механоактивированного сфалерита близок к формуле $\text{Zn}_{1.08}\text{Fe}_{0.07}\text{S}$, тогда как исходный минерал отвечал формуле $\text{Zn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{S}$ [20], что указывает на возможное выделение серы из образца в результате его измельчения. Уменьшение соотношения Zn/Fe в активированном сфалерите, по-видимому, объясняется частичным образованием сульфатов цинка на его поверхности. Подобное изменение соотношения Zn и Fe выявлено

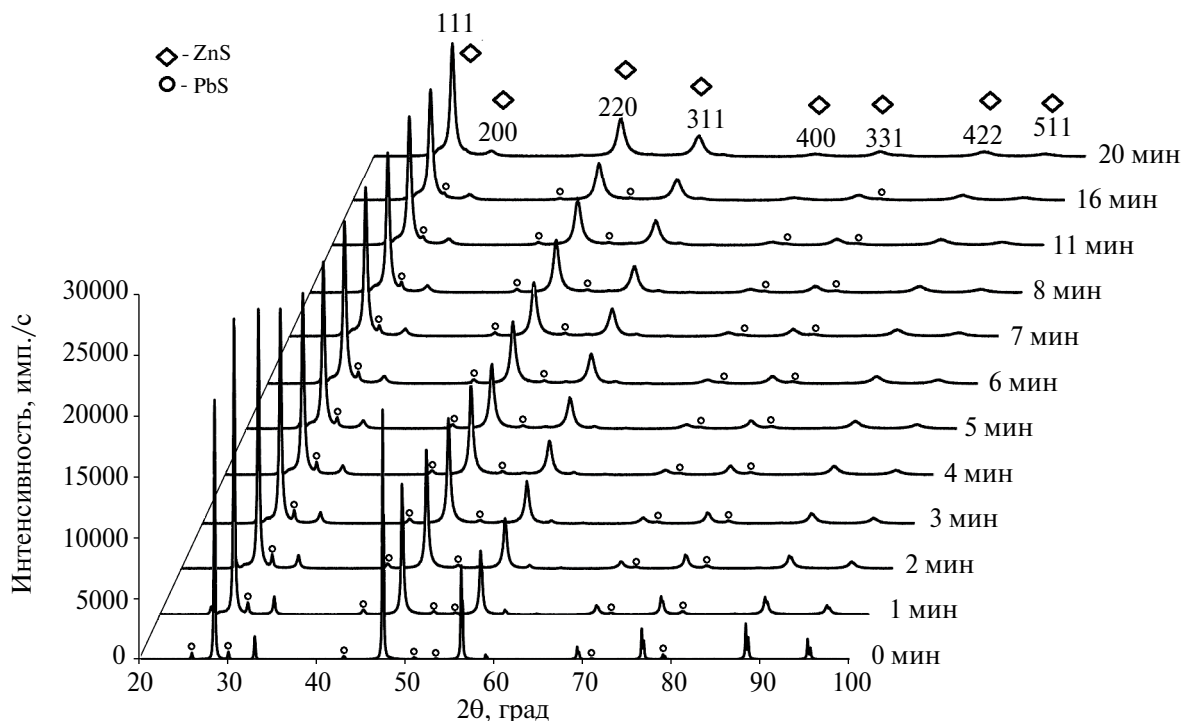


Рис. 1. Вид дифрактограмм образцов сфалерита $\text{Zn}_{0.96}\text{Fe}_{0.04}\text{S}$ в зависимости от продолжительности механоактивации.

при механоактивации сфалерита авторами [10].

Согласно дифракционным данным и расчетам ОКР (рис. 4, табл. 1), с увеличением продолжительности помола размеры кристаллитов (D) образцов менялись от 130 до 20 нм, причем наибольшее изменение наблюдали в первые 3 мин. Однако ОКР отражает внутреннюю упорядоченность структуры частиц и не включает сильно искаженные

границы, а также дефекты в приповерхностном слое. Степень микронапряжений (ϵ) кристаллической решетки сфалерита с увеличением продолжительности измельчения до 16 мин возрастает и достигает 0.85%, а при 20-минутном измельчении — 0.73%. Подобная степень микродеформации была достигнута в работе [21] за 180 мин измельчения образца сфалерита при использовании шаровой мельницы со стальными

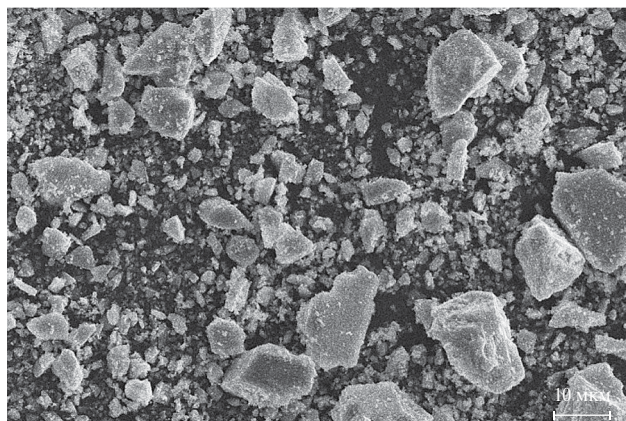


Рис. 2. Изображение частиц природного образца сфалерита без механоактивации.

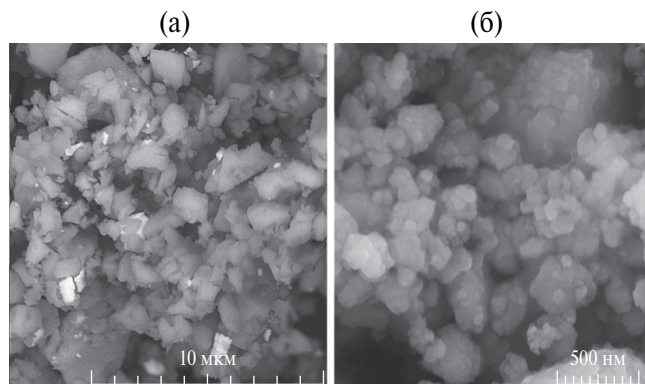


Рис. 3. Изображение и морфология частиц природного сфалерита, механоактивированного в течение 1 (а) и 16 мин (б).

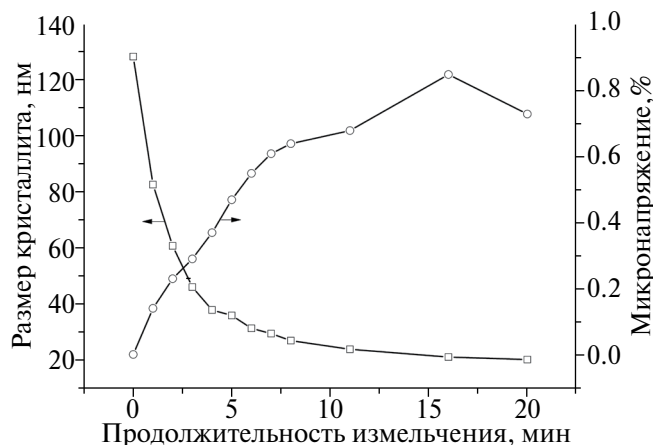


Рис. 4. Изменение размера кристаллитов и микронапряжений в процессе механоактивации сфалерита.

шарами и скорости вращения 450 об./мин. Параметры решетки сфалерита (табл. 1), согласно расчетам, в первые 2 мин активации практически не меняются, дальнейшее увеличение времени измельчения приводит к их уменьшению. Сжатие решетки сфалерита вследствие механической активации, по мнению авторов [21], может объясняться изменением положения атомов серы и созданием вакансий. В работе [22] показано, что запасенная при механоактивации энергия сфалерита тесно связана с искажениями решетки.

Таблица 1. Изменение параметров элементарной ячейки, размеров ОКР (D) и микродеформаций (ϵ) в процессе механоактивации сфалерита

Продолжительность механоактивации, мин	Параметры элементарной ячейки		D , нм	ϵ , %
	$a \pm 0.00005$, нм	$V \pm 0.0005$, нм ³		
0	0.54136	0.1587	128.7	0.00
1	0.54149	0.1588	82.8	0.14
2	0.54147	0.1588	60.8	0.23
3	0.54107	0.1584	46.0	0.29
4	0.54104	0.1584	37.8	0.37
5	0.54108	0.1584	35.8	0.47
6	0.54098	0.1583	31.2	0.55
7	0.54098	0.1583	29.3	0.61
8	0.54081	0.1582	26.8	0.64
11	0.54090	0.1582	23.7	0.68
16	0.54066	0.1580	20.9	0.85
20	0.54075	0.1581	20.0	0.73

Окисление неактивированного сфалерита в потоке воздуха характеризуется устойчивостью массы при нагреве до температуры 550°C (рис. 5, кривые 1) [20, 23]. Последующее повышение температуры до 850°C приводит к снижению массы, равному

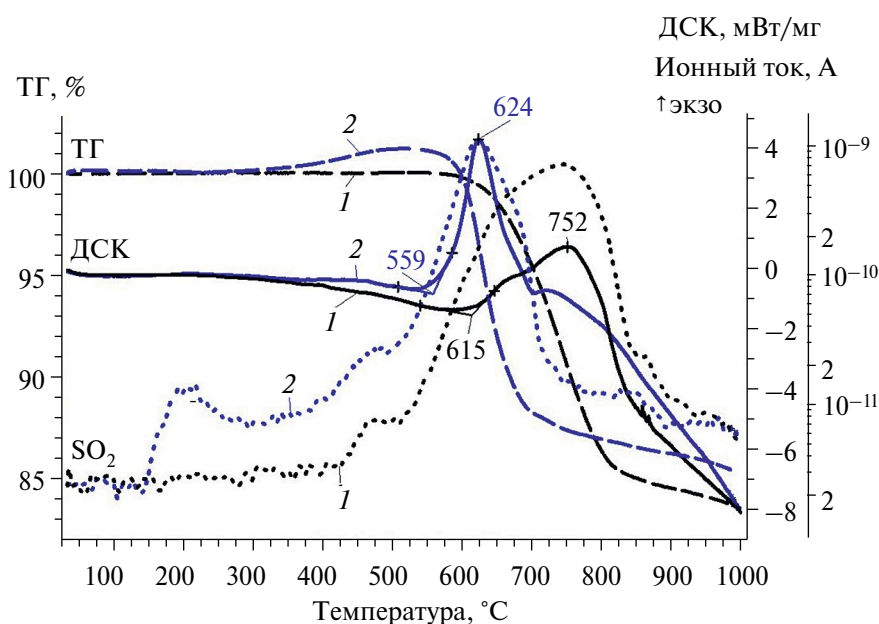


Рис. 5. Изменения массы (ТГ), теплового потока (ДСК) и ионного тока с атомной массой 64 а.е.м. (SO_2) при нагреве (10°C/мин) в потоке воздуха исходного (1) и механоактивированного в течение 20 мин (2) сфалерита.

15% от начального значения, а при нагреве до 1000°C суммарная убыль массы составила 16.6%. Изменение массы сопровождается растянутым экзотермическим эффектом с началом/максимумом при 615/752°C. Выделение диоксида серы наблюдается лишь при температурах выше 430°C, максимум ионного тока с массовым числом 64 а.е.м. (SO_2) совпадает с максимумом на линии ДСК. Согласно РФА, продуктами окисления сфалерита после нагрева до 1000°C являются ZnO и небольшое количество ZnFe_2O_4 . Проведение опытов с малой массой образца при нагреве в условиях удаления SO_2 из реакционной зоны минимизирует образование сульфата цинка, что описано в работе [20].

Механоактивация сфалерита продолжительностью 20 мин приводит к изменению вида термограммы при нагреве образца в потоке воздуха (рис. 5, кривые 2). На начальной стадии нагрева (до 220°C) наблюдается незначительное (на 0.7%) уменьшение массы, сопровождающееся выделением SO_2 , что может быть обусловлено сублимацией и горением элементарной серы, выделившейся при механоактивации из решетки сфалерита. Интервал температур термической стабильности механоактивированных образцов сопоставим с поведением нанопорошков синтезированного сульфида цинка [24]. Дальнейший нагрев до 515°C вызывает уве-

личение массы на 1.18%, при этом также идет выделение диоксида серы. Результаты РФА продуктов нагрева механоактивированного образца до 600°C показали, кроме основной фазы сульфида цинка, присутствие следов сульфата цинка (ZnSO_4) и элементарной серы. При нагреве образца в интервале температур 515–720°C его масса начинает активно уменьшаться из-за выделения SO_2 , при этом на кривой ДСК появляется экзотермический эффект с максимумом при 624°C. Суммарное изменение массы при нагреве сфалерита до 1000°C составляет 15.1%, а в продуктах окисления основной фазой является ZnO с небольшим количеством ZnFe_2O_4 .

Анализ влияния продолжительности механоактивации на вид термограмм при нагреве сфалерита в потоке воздуха выявил снижение температуры начала/максимума и уменьшение теплоты экзотермического эффекта с увеличением времени обработки (рис. 5, 6, табл. 2). Так, температура максимума (t_{max}) экзотермического эффекта с увеличением продолжительности измельчения до 20 мин снижается на 128°C, а теплота — на 913 Дж/г. Особенно активное снижение термических характеристик в процессе окисления сфалерита отмечено в образцах, подвергнутых измельчению продолжительностью менее 5 мин.

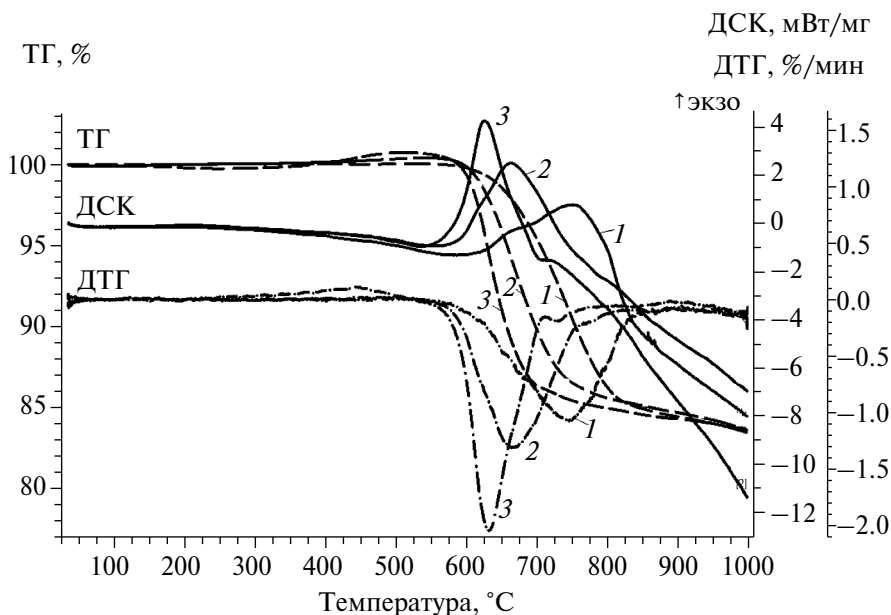
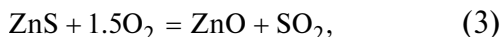


Рис. 6. Изменения массы (ТГ), скорости ее изменения (ДТГ) и теплового потока (ДСК) при нагреве (10°C/мин) в потоке воздуха исходного (1) и механоактивированного в течение 1 (2) и 16 мин (3) сфалерита.

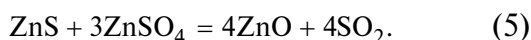
Таблица 2. Изменение температуры начала/максимума (t_{onset}/t_{max}) и теплоты (ΔQ) экзотермического эффекта при окислении сфалерита до и после механоактивации в зависимости от ее продолжительности

Продолжительность измельчения, мин	t_{onset}/t_{max} , °C	ΔQ , Дж/г	$-(\Delta Q_t - \Delta Q_0)$, Дж/г
0	615/752	2990	—
1	581/665	2497	493
5	575/638	2302	688
8	569/632	2188	802
16	560/627	2154	836
20	559/624	2077	913

Снижение температур экзотермических эффектов можно объяснить увеличением поверхности взаимодействия сфалерита с кислородом воздуха, дефектностью его структуры, а уменьшение теплоты — некоторым изменением механизма окисления. Так, основной протекающей при окислении сульфида цинка в условиях удаления диоксида серы из реакционной зоны является реакция



а сопутствующими реакциями могут быть



Причем реакции (3) и (4) являются экзотермическими, а реакция (5) — эндотермическая. Так, энтальпия (ΔH) при 600°C при реализации реакции (3) составила –445.6 кДж, для реакции (4) — –764.4 кДж, а реакции (5) — +510.9 кДж [19]. С увеличением времени механоактивации незначительно возрастает количество образующего сульфата цинка, что при дальнейшем нагревании повышает вероятность протекания реакции (5), снижая при этом тепловой эффект.

Как известно, при обжиге железистых цинковых концентратов неизбежно образование ферритов цинка, не растворимых в слабых растворах серной кислоты и затрудняющих дальнейшую гидрометаллургическую переработку огарка. Наиболее эффективным средством уменьшения ферритообразова-

ния является интенсивный обжиг при максимально допустимой температуре [6]. Как показали результаты термического анализа (рис. 6), повышение продолжительности механоактивации привело к снижению температур окисления сфалерита, причем, исходя из кривых ДТГ, с возрастанием скорости процесса. Снижение температуры и продолжительности обжига механоактивированных концентратов в сочетании с повышенным сульфатообразованием по-видимому, может явиться эффективным средством подавления ферритообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате измельчения природного сфалерита в высокоэнергетической планетарной мельнице продолжительностью до 20 мин получены образцы порошков с размером частиц около 50–70 нм, при этом расчетный размер ОКР достиг 20 нм, а степень микронапряжений кристаллической решетки составила 0.7–0.85%.

В условиях неизотермического нагрева в потоке воздуха повышение дисперсности сфалерита ведет в результате механоактивации продолжительностью 20 мин к некоторой интенсификации сульфатообразования, к снижению температуры процесса окисления на 128°C, к повышению его скорости в 1.8 раза и к выделению диоксида серы как продукта взаимодействия с кислородом начиная с температуры 150°C.

Полученные данные могут быть использованы для интенсификации и регулирования температурных режимов процессов термического окисления при переработке сульфидного цинкодержащего сырья.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования “Урал-М”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молчанов В.И., Селезнева О.Г., Журнов Е.Н. Активация минералов при измельчении. М.: Недра, 1988. 208 с.
2. Кулебакин В.Г. Превращение сульфидов при активировании. Новосибирск: Наука, 1983. 209 с.
3. Tian L., Zhang T.A., Liu Y., Lv G.Z., Tang J.J. Oxidative Acid Leaching of Mechanically Activated Sphalerite // Can. Metall. Q. 2017. V. 57. P. 59–69. <https://doi.org/10.1080/00084433.2017.1367884>
4. Achimovičová, M., Godočíková E., Baláž P., Kováč J., Satka A. Influence of Soluble Salt Matrix on Mechanochemical Preparation of PbS Nanoparticles // Rev. Adv. Mater. Sci. 2008. V. 18. P. 216–220.
5. Baláž P., Ebert I. Oxidative Leaching of Mechanically Activated Sphalerite // Hydrometallurgy. 1991. 27(2). P. 141–150. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(91\)90062-Q](https://doi.org/10.1016/0304-386X(91)90062-Q)
6. Романтеев Ю.П., Федоров А.Н., Быстров С.В. Металлургия цинка и кадмия / Под ред. В.П. Быстрова. М.: МИСиС, 2006. 193 с.
7. Набойченко С.Н., Болатбаев К.Н. Влияние механоактивации на показатели автоклавного выщелачивания цинкового концентрата // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1985. № 4. С. 104–106.
8. Siva Reddy G., Konda Reddy C. The Chemistry of Activation of Sphalerite – A Review // Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 1988. V. 4. № 1–2. P. 1–38. <https://doi.org/10.1080/08827508808952632>
9. Godočíková E., Baláž P., Bastil Z., Brabec L. Spectroscopic Study of the Surface Oxidation of Mechanically Activated Sulphides // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 200. P. 36–47. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00609-8](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00609-8)
10. Baláž P., Bastil Z., Briančin J., Ebert I., Lipka J. Surface and Bulk Properties of Mechanically Activated Zinc Sulphide // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. P. 653–657.
11. Hu H., Chen Q., Yin Z., He Y., Huang B. Mechanism of Mechanical Activation for Sulfide Ores // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2007. V. 17. P. 205–213. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(07\)60073-9](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(07)60073-9)
12. Chen Q., Yin Z., Zhang P., Hu H., Ye L. The Oxidation Behavior of Unactivated and Mechanically Activated Sphalerite // Metall. Mater. Trans. B. 2002. V. 33. P. 897–900. <https://doi.org/10.1007/s11663-002-0072-8>
13. Baláž P., Huhn H.-J., Heegn H. Differential Thermal Analysis of Mechanically Activated Sphalerite // Thermochim. Acta. 1992. V. 194. P. 189–195. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(92\)80017-Q](https://doi.org/10.1016/0040-6031(92)80017-Q)
14. Baláž P., Balintova M., Bastl Z., Briančin J., Šepelák V. Characterization and Reactivity of Zinc Sulphide Prepared by Mechanochemical Synthesis // Solid State Ionics. 1997. V. 101–103. P. 45–51. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)84007-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)84007-6)
15. Baláž P. Extractive Metallurgy of Activated Minerals. N.Y.: Elsevier, 2000. 292 p.
16. Hu H., Chen Q., Yin Z., Zhang P., Wang G. Effect of Grinding Atmosphere on the Leaching of Mechanically Activated Pyrite and Sphalerite // Hydrometallurgy. 2004. V. 72. P. 79–86. [https://doi.org/10.1016/S0304386X\(03\)00127-0](https://doi.org/10.1016/S0304386X(03)00127-0)
17. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. Изд. 2-е. М.: Изд-во МГУ, 1978. 278 с.
18. NETZSCH Proteus Software. Thermal Analysis. Version 4.8.3.
19. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database HSC. Version 6.12
20. Гуляева Р.И., Селиванов Е.Н., Пикалов С.М. Механизм и кинетика термического окисления природного сфалерита // Металлы. 2018. № 2. С. 3–10.
21. Aram R., Abdollahy M., Pourghahramani P., Darban A.K., Mohseni M. Dissolution of mechanically activated sphalerite in the wet and dry milling conditions // Powder Technol. 2021. V. 386. P. 275–285. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.03.011>
22. Xiao Z., Chen Q., Yin Z., Hu H., Wu D. Calorimetric investigation on mechanically activated storage energy mechanism of sphalerite and pyrite // Thermochim. Acta. 2005. V. 436. P. 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.06.042>
23. Marzoughi O., Halali M., Moradkhan, D., Pickles C.A. Kinetics of Roasting of a Sphalerite Concentrate // Extraction. 2018. P. 559–571. https://doi.org/10.1007/978-3-319-95022-8_44
24. Садовников С.И., Сергеева С.В. Термическая стабильность нанокристаллического сульфида цинка // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 444–451. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601936>