

# Outlooks of the Application of Mechanical Activation for Obtaining Pigments Based on Titanium Dioxides from the Waste Products of Titanium-Magnium Production

F. KH. URAKAEV, E. S. ORYNBEKOV, SH. N. NAZARKULOVA, O. A. TYUMENTSEVA, A. P. CHUPAKHIN, V. S. SHEVCHENKO, T. S. YUSUPOV and T. A. KETEGENOV

УДК 622.7+541.18.053:53.096+621.926.47:977.7

## Перспективы применения методов механической активации для получения пигментов на основе диоксида титана из отходов титаномagneйского производства

Ф. Х. УРАКАЕВ<sup>1,3</sup>, Е. С. ОРЫНБЕКОВ<sup>2</sup>, Ш. Н. НАЗАРКУЛОВА<sup>2</sup>, О. А. ТЮМЕНЦЕВА<sup>2</sup>, А. П. ЧУПАХИН<sup>3</sup>, В. С. ШЕВЧЕНКО<sup>1</sup>, Т. С. ЮСУПОВ<sup>1</sup>, Т. А. КЕТЕГЕНОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: urakaev@uiggm.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт проблем горения Казахского национального университета им. Аль-Фараби, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы 480012 (Казахстан)

E-mail: icp@nursat.kz

<sup>3</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

### Аннотация

Приведены результаты вскрытия титаносодержащего сырья комплексным методом, включающим механохимическую, углетермическую и сернокислотную обработки. Выявлены закономерности, имеющие как теоретическое (развитие работ в области механохимической интенсификации технологических процессов), так и практическое (выбор оптимальных параметров использования сырья и энергии) значение.

### ВВЕДЕНИЕ

Получение диоксидов титана ( $TiO_2$ ) является важным промежуточным звеном при производстве красок, пигментов, покрытий для сварочных прутков, керамики, бумаги и в других областях химической промышленности [1]. Основное сырье для промышленного производства пигментов из оксидов титана – ильменит ( $FeTiO_3$ ) [2]. Получение белых пигментов диоксида титана основано на использовании сернокислотного процесса и процесса сухого хлорирования [3]. Наиболее известен и широко применяется сульфатный процесс, в котором в качестве сырья выступает ильменит, однако это длительный и дорогостоящий процесс, а побочный продукт – суль-

фат железа – не имеет рыночной ценности [4]. Процесс хлорирования, в котором в качестве сырья используется рутил, в настоящее время является более экономичным и малоотходным [5], поэтому нехватка природного рутила поощряет усилия исследователей для конвертирования ильменита в синтетический рутил.

Существует несколько процессов производства синтетического диоксида титана из ильменита.

1. Рудоплавка, при которой железную составляющую ильменита восстанавливают и плавят для того, чтобы отделить железо от титана [6]. Титановый шлак выщелачивают, как правило, с использованием серной или соляной кислот при повышенных температурах.

2. Восстановление ильменита для преобразования оксидов железа (частично или пол-

ностью) до свободного железа, сопровождающееся кислотным выщелачиванием [7].

3. Карботермическое восстановление железной составляющей ильменита до металлического железа, сопровождающееся коррозией с кислородом и хлоридом аммония [8].

4. Окисление и восстановление ильменита, сопровождающееся выщелачиванием соляной кислотой (MURSO-процесс) [9].

5. Обжиг и магнитное разделение, сопровождающееся выщелачиванием соляной кислотой (ERMS-процесс) [10].

Все эти процессы в основном зависят от восстановительной и/или окислительной стадии предварительной термической обработки ильменита, являющейся самой энергоемкой.

На протяжении более 40 лет синтетические оксиды титана (как правило, рутил и/или анатаз [1]) производятся преимущественно из ильменитных концентратов с применением процесса Бехера [11], который мало изменился за эти годы и включает три основных последовательных этапа [7].

1. Предварительное окисление и карботермическое восстановление оксидов железа в концентрате ильменита до металлического железа в высокотемпературной печи. Эта твердофазная реакция конвертирует концентрат в восстановленную форму, в которой мелкозернистое металлическое железо рассеяно повсюду в сетчатом узоре матрицы  $TiO_2$ .

2. Стадия воздушной аэрации для удаления основной части металлического железа, проводимая, как правило, в водных растворах солей аммония.

3. Кислотное выщелачивание для удаления остаточного железа и других примесей и дальнейшего формирования синтетического диоксида титана.

Автором работы [12] проделана огромная работа по изучению энергоемкой высокотемпературной стадии карботермического восстановления с целью оптимизировать производство и повысить качество титансодержащей фазы [12]. Впоследствии был выдвинут ряд предложений по усовершенствованию эффективности этой стадии [12–14]. Однако этот процесс, как и другие коммерческие методы вскрытия ильменитного сырья, высокочастотен, поскольку включает длительную и высокотемпературную печную стадию ( $>1000\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Таким образом, поиск экологически благоприятных и более экономичных методов получения диоксида титана остается актуальной задачей и в настоящее время.

В работах [15–18] впервые исследовано влияние предварительной механической активации (МА) ильменита в различных мельницах на его растворимость и скорость растворения в серной кислоте. Однако существенного эффекта МА на отделение диоксида титана достичь не удалось (см. также влияние МА ильменита в разных средах на выщелачиваемость рутила [19, 20]). В работе [21] МА ильменита осуществлена в шаровой мельнице в течение 400 ч в смеси с активированным углем в массовом соотношении 4 : 1. При последующем изучении процесса отжига механически активированных образцов показано, что подвергнутые МА образцы восстанавливаются до рутила при существенно более низкой температуре и малом времени отжига ( $760\text{ }^\circ\text{C}$ , 30 мин). В дальнейшем [22–26] эта задача получила более детальное изучение: использованы различные модификации углерода и соотношение масс ильменит/углерод вплоть до 1 : 1. Однако кардинально отличных от [21] результатов достичь не удалось.

Существенные недостатки проделанной в [21–28] работы следующие:

- а) использование мономинеральной фракции ильменита с содержанием  $FeTiO_3$  до 99 %;
- б) применение обычной шаровой мельницы, на что потребовалось сотни часов МА;
- в) использование синтетических модификаций углерода (активированный уголь, графит);
- г) фрагментарность исследования механизма МА в системе ильменит–углерод и кинетики выщелачивания  $TiO_2$  после отжига образцов карботермического восстановления.

Цель настоящей работы – оценка перспективности использования методов МА в промышленном производстве пигментов на основе диоксида титана. Поставлены следующие задачи:

- Изучить влияние МА ильменитного концентрата в смеси с коксом в различных механохимических реакторах на изменение физико-химических свойства механически активированных продуктов.
- Использовать существующий сернокислотный способ переработки ильменита с целью

получения товарного пигментного диоксида титана.

Сернокислотная переработка титаносодержащих шлаков – это комплекс стадий освобождения диоксида титана от присутствующих в сырье примесей [29]. Недостаток этого способа заключается в высоких требованиях, предъявляемых к исходному ильменитному концентрату (содержание диоксида титана должно быть не менее 70 %) и степени вскрываемости концентрата. При снижении доли диоксида титана расход серной кислоты становится неоправданно высоким, а метод экономически невыгодным. Далеко не всякое титаносодержащее сырье может удовлетворять этим требованиям, что сильно ограничивает сырьевую базу для получения диоксида титана. Остаются открытыми вопросы, связанные с утилизацией агрессивных отходов производства. В силу вышеперечисленных причин получение пигментного диоксида титана требует изыскания новых технологических решений.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

В качестве исходного сырья использованы отходы ильменитного концентрата (ОИК) производства Усть-Каменогорского титаномагниевого комбината (УКТМК), уловленные рукавными фильтрами плавильного цеха

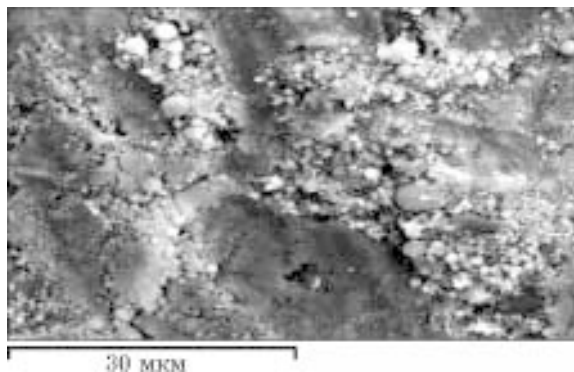


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок отхода ильменитного концентрата рукавного фильтра.

(рис. 1). Как показали оценки, применение ОИК при получении пигмента TiO<sub>2</sub> может обеспечить значительную экономию по сравнению с использованием ильменитовой руды. Средний элементный по трем пробам (электронно-зондовый микроанализатор JSXA-733), и гранулометрический составы ОИК с плотностью  $\rho \approx 4.75 \text{ г/см}^3$  приведены в табл. 1 и 2. По данным УКТМК, минеральный состав ильменитного концентрата рукавных фильтров следующий, %: MgO 2.0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.8, SiO<sub>2</sub> 6.0, TiO<sub>2</sub> 48.3, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.2, MnO 1.5, FeO 34.8, ZnO 0.2, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.2, S 0.16, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.8, C 0.76.

Механическую активацию проводили в шаровых стальных планетарных мельницах следующих типов: трехбарабанная производства НПО «Механобр» (ПММ-3), радиус ша-

ТАБЛИЦА 1

Средний элементный и минеральный состав ильменитного концентрата рукавных фильтров

Образец	Массовая доля, %											
	Mg	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn	V	O	P	C
Исходный	0.63	1.51	6.41	12.82	0.64	0.95	7.31	0.37	-	69.51	-	+15 %
После МА*	0.58	1.24	6.11	12.86	0.79	0.89	7.71	0.35	-	64.73	-	474

\*85 % ОИК + 15 % кокс, время МА в ПЦМ1  $t = 60$  мин,  $N = 80$ ,  $m_b/m = 4$ .

\*\* По данным УКТМК.

ТАБЛИЦА 2

Ситовой анализ шлака титана ( $\Sigma m_i = 1 \text{ г}$ )

Параметр	Размер сита $2R_i$ , см					
	0.05	0.035	0.02	0.016	0.01	0.0001
Массовая доля шлака титана, %	20.0	10.5	22.2	21.8	25.5	
$\langle 2R \rangle = 2(R_i R_{i-1})^{0.5}$ , см	0.042	0.026	0.018	0.013	~0.001	
$S_i = 6m_i/\rho \langle 2R \rangle$ , см <sup>2</sup>	6.0	5.1	15.6	21.3	~320	

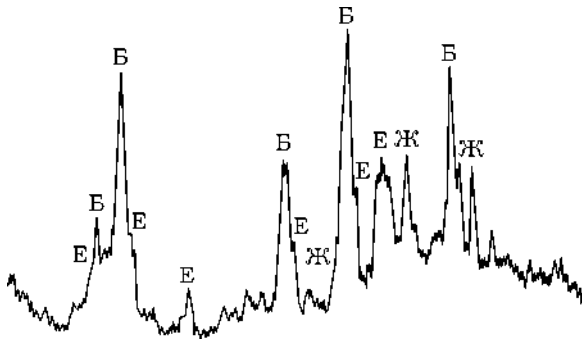


Рис. 2. Данные РФА исходного ильменитного концентрата (ОИК): Б – рутил; Е –  $\text{FeTiO}_3$ ; Ж –  $\text{FeMgTi}_3\text{O}_{10}$ .

ров  $R \approx 0.5$  см, относительная скорость соударения мелющих тел  $|W| \approx 1700$  см/с ( $W_n \approx 500$  см/с – нормальная,  $W_t \approx 1600$  см/с – касательная компоненты  $W$ ) [30]; водохлаждаемая двухбарабанная производства ИХТТМ СО РАН (АГО-2,  $R \approx 0.2$  см,  $|W| \approx 1100$  см/с,  $W_n \approx 900$  см/с и  $W_t \approx 630$  см/с) [31]. Изменение условий МА осуществляли варьированием масс шаровой загрузки  $m_b$  (числа шаров  $N$ ) и обрабатываемого материала  $m$ . Для более корректного сопоставления результатов МА в использованных мельницах условия МА в ПММ-3 и АГО-2 подбирали исходя из равенства двух критериев: соотношения  $m_b/m$  [32, 33] и коэффициента коллективного действия шаровой загрузки, пропорциональной  $N^2R^2$  [34].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Удельную поверхность подвергнутых МА образцов ОИК определяли методом тепловой десорбции азота или аргона в токе газа-носителя (гелия). Рентгенофазовый анализ (РФА) полу-

ченных образцов проводили на порошковых дифрактометрах ДРОН-4 (ИПГ КазНУ,  $\text{CoK}_\alpha$ -излучение) и ДРОН-3 (ИМП СО РАН,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Скорость движения счетчика составляла 1/4 град/мин. Рентгенофазовый анализ исходного сырья (рис. 2) показал, что оно представлено соединениями  $\text{FeTiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{MgTiO}_{10}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и другими примесями ( $\sim 5\%$ ).

Для расчета размеров  $D$  областей когерентного рассеяния (ОКР) использовали широко известные формулы Шерера (Scherrer) по значению ширины рефлекса РФА от плоскости (104) для механически активированных образцов ильменитного концентрата на половине их интенсивности и Уоррена (Warren), в которой приборное уширение рефлексов РФА учитывали полушириной линии стандартного образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (рис. 3, при  $2\theta \approx 32$ ).

Для увеличения степени карботермического восстановления ОИК в образцы для МА добавляли как кокс (массовая доля минеральной составляющей  $< 20\%$ ), так и активированный уголь (АУ) (массовая доля  $10\text{--}35\%$ ). Предварительные эксперименты показали, что при спекании непрессованных механически активированных образцов в алундовых тиглях (время спекания варьировали в пределах 2–16 ч) при температуре  $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$  во всех случаях спек был не магнитен и представлял собой смесь высокодисперсных порошков металлического железа и диоксида титана. Для того чтобы изменить условия восстановления и создать возможность укрупнения восстановленных частиц железа, механически активированные образцы (ОИК + 10% кокс или АУ) предварительно прессовали ( лабора-

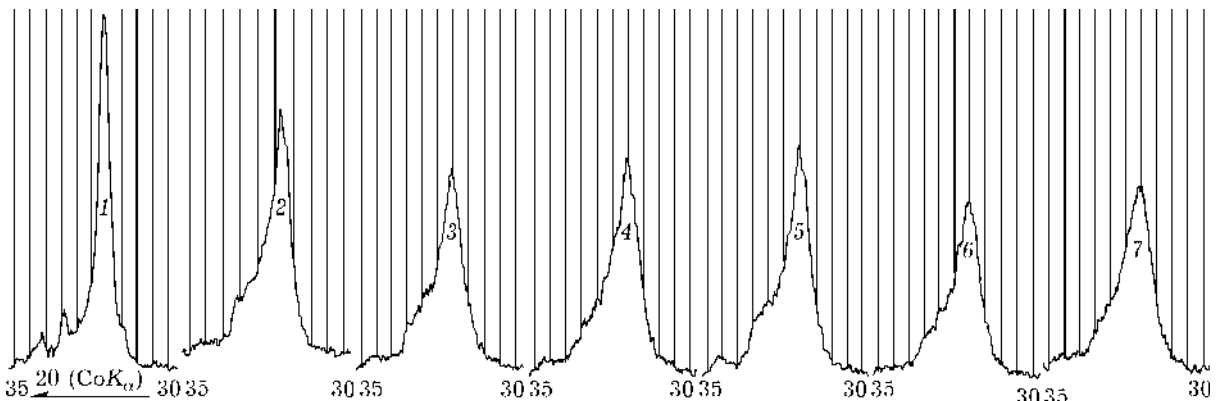


Рис. 3. Рефлексы образцов ОИК от плоскости (104) ильменита: 1 – исходный; 2–4 – время МА  $\tau = 60$  мин,  $m_b(2, 3, 4)/m = 2, 4, 6$  соответственно; 5–7 – время МА  $\tau = 90$  мин,  $m_b(5, 6, 7)/m = 2, 4, 6$  соответственно.

ТАБЛИЦА 3

Состав фракций подвергнутого МА образца  
ОИК + 10 % кокс + 15 % NaCl по данным РФА, %

Фракция	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub> , рутил	NaCl	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Немагнитная	15.4	34.6	29.6	7.3	–
Магнитная	62.0	17.5	2.9	6.4	3.0

торный пресс, давление  $\sim 4 \cdot 10^9$  дин/см<sup>2</sup>), а для эффективного образования жидкой фазы в шихту для МА вводили хлористый натрий до 20 % (по массе). После обжига спек дробили и подвергали магнитному сепарированию; немагнитную часть, обогащенную титаносодержащим сырьем, подвергали сернокислотному выщелачиванию по стандартной методике (табл. 3).

На основании полученных результатов проведены исследования с увеличением массовой доли вводимого в шихту восстановителя до 35 %, что должно было позволить максимально полно перевести железо в магнитную фазу. Обжиг образцов проводили аналогичным образом. Исследования влияния совместной МА систем ОИК + кокс или АУ показали, что средний выход магнитной фракции после сепарации при восстановлении коксом составил 48 %, АУ – 18 % (по массе). Установлено, что по выходу магнитной фракции при использовании в качестве добавки кокса восстановление железа проходит интенсивнее. Рентгенофазовый анализ немагнитной части показал наличие диоксида титана, как в анатазной, так и рутильной формах, а также обогащение ОИК оксидами железа (табл. 5, 6).

ТАБЛИЦА 5

Состав шихты и выход магнитной фазы по данным РФА

Компонент	Массовая доля, %					
	10/10	15/15	20/20	25/25	30/30	35/35
Кокс/АУ	10/10	15/15	20/20	25/25	30/30	35/35
Хлорид натрия (флюс)	20	20	20	20	20	20
ОИК	70	65	60	55	50	45
Магнитная фаза	4.9/2.1	27/2.8	44/18.5	48/4.6	37/11	27/19

ТАБЛИЦА 6

Фазовый состав немагнитной фракции по данным РФА

Восстановитель	Массовая доля, %				
	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Анатаз	Рутил	NaCl
Кокс	29.5	13.7	4.7	40.0	1.0
АУ	37.2	14.4	–	29.6	8.4

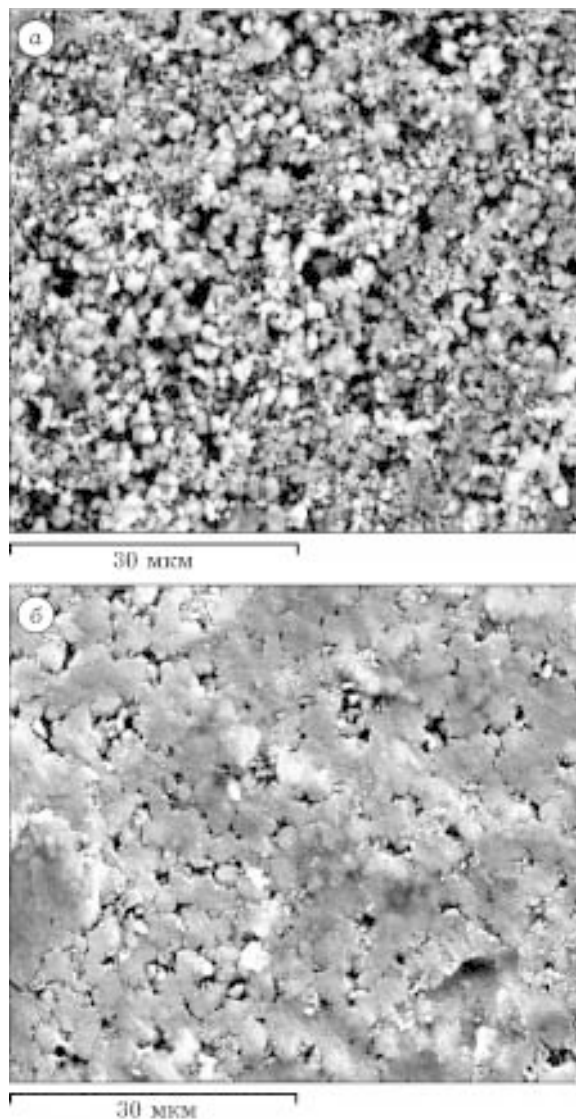


Рис. 4. Микрофотографии пигментов на основе диоксида титана: а – паспортизованного по ГОСТ; б – полученного в лаборатории строительных материалов Института проблем горения КазНУ (Алматы).

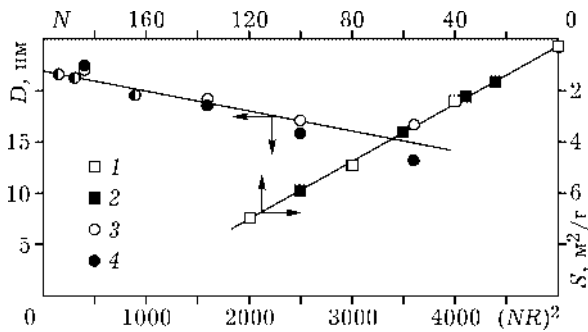


Рис. 5. Обработка результатов изучения механически активированных образцов ильменитного концентрата (ОИК) методами определения: удельной поверхности в координатах  $S-N$ , время МА  $\tau = 30$  мин: 1 – ПММ-3, 2 – АГО-2; размеров ОКР, рефлекс от плоскости(104) ильменита, в координатах  $D-N^2R^2$ : 3 –  $\tau = 60$  мин, 4 –  $\tau = 90$  мин. Данные при  $N = 25, 35, 60$  и  $100$  получены в опытах с небольшими навесками ОИК в АГО-2 при равных с ПММ-3 значениях  $m_b/m$  и  $\tau$ .

Исходя из полученных результатов, время восстановления сократили до 4 ч для совместно активированных образцов с восстановителями. Выход магнитной фракции при 25 % содержании кокса составил 45 %. После отделения магнитной части вскрытие немагнитной части проводили серной кислотой по стандартной заводской методике. Для увеличения выхода рутильной формы диоксида титана возможно дополнительное проведение отжига пигмента при температуре 950 °С в течение 3 ч. На рис. 4 показана морфология пигментов заводского производства и полученного путем МА из ОИК.

Таким образом, в результате проведенного восстановительного обжига получен шлак, обогащенный оксидами титана, с низким содержанием примесей железа, что способствует упрощенной переработке его в пигментный диоксид титана. Более того, частицы полученного пигмента (см. рис. 4, б) имеют уплотненную форму, что препятствует их седиментации и способствует более высокой адгезии при их использовании в красках.

В заводской технологии сырьем для получения пигмента являются титановые шлаки, полученные рудотермическим восстановлением по схеме  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{C} = 2\text{Fe} + \text{TiO}_2 + \text{CO}_2$  при температурах ~2300 °С в электродуговых печах открытого или закрытого типа или аналогично в системе  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{CO}$  во вращающихся печах. В зависимости от условий плавки в шлаках одинакового химического

состава могут образовываться фазы продуктов с различной вскрываемостью в процессе сернокислотной переработки. Поэтому для снижения температуры восстановительного процесса рекомендуется проводить МА исходного шихтового материала с массовой долей ОИК 80 %, углеродсодержащего компонента – 20 % при следующих оптимальных параметрах: время МА  $\tau = 60$  мин,  $m_b/m = 4.6$ .

Традиционно считается [35], что в процессе МА наряду с ростом удельной поверхности  $S$  происходит также уменьшение ОКР (см. рис. 3). Как правило, изменение  $S(\tau)$ , особенно при различных значениях  $m_b/m$ , носит явно нелинейный характер. Логично предположить линейную связь между  $S$  и числом мелющих тел или шаров  $N$ . Действительно, скорость разрушения частиц должна быть пропорциональна числу ударных воздействий и, если их интенсивность превышает предел прочности частиц, то это положение будет справедливым для любых механохимических реакторов, удовлетворяющих этому критерию. Данные рис. 5 подтверждают справедливость высказанного предположения, поскольку мельницы ПММ-3 и АГО-2 сравнимы по скоростям соударения мелющих тел  $W$ .

В [34] показано, что скорость процесса МА при прочих равных условиях (плотность, механические свойства мелющих тел и др.) должна быть пропорциональна величине  $N^2R^2$ . Если связать механизм МА в системе ОИК + углерод (изменение температуры и скорости восстановления) с уменьшением размеров ОКР и увеличением микродеформаций решетки ильменита, то эти параметры также должны коррелировать с величиной  $N^2R^2$ . Используя данные РФА (см. рис. 3), нам легко удалось подтвердить это предположение (см. рис. 5).

Следует отметить, что механизм МА в системе ОИК + кокс или АУ может быть обусловлен также частичным протеканием реакции восстановления ильменита углеродом. Данные табл. 1 и незначительное уменьшение массы барабанов после МА свидетельствуют о том, что в механически активированном образце среднее содержание углерода значительно меньше, чем в исходной шихте. Скорее всего, механизм восстановления прямой и протекает на ударно-фрикционном контакте частиц [34] ильмени-

та и углерода по схеме  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 + \text{C} = 2\text{Fe} + \text{TiO}_2 + \text{CO}_2$ , но в условиях доступа воздуха в барабаны ПММ-3 возможен также опосредованный и более эффективный механизм восстановления через образование оксида углерода в условиях дефицита кислорода в барабанах по реакции  $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$  [30]. В этом плане полученные результаты представляют несомненный интерес и для моделирования кинетики [36] механохимического восстановления ильменитного концентрата.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведен обширный литературный и экспериментальный материал по влиянию МА на переработку отходов ильменитного концентрата в пигментный диоксид титана. С применением кокса в качестве восстановителя по модифицированной термической схеме и традиционной сернокислотной переработке из отходов рукавных фильтров получен пигмент, по ряду показателей превосходящий образцы заводского производства.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РК и РФФИ (гранты № 02-03-32109, 03-03-32271).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Л. Г. Хазин, Двуокись титана, Химия, Ленинград, 1970; [U. Diebold, *Surface Sci. Reports*, 48 (2003) 53].
- Титан, свойства, сырьевая база, физико-химические основы и способы получения, Наука, Москва, 1983 [N.C. Kothari, *Int. J. Miner. Process.*, 1 (1974) 287].
- П. И. Ермилов, Е. А. Индейкин, Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы, Химия, Ленинград, 1987; [M. H. N. Mahmoud, A. A. I. Afifi, I. A. Ibrahim, *Hydrometallurgy*, 73 (2004) 99].
- М. М. Годнева, Д. Л. Мотов, Химия подгруппы титана, сульфаты и их растворы, Химия, Ленинград, 1970; [E. A. Abdel-Aal, I. A. Ibrahim, A. A. I. Afifi, A. K. Ismail, in V. Mishra and C. Yamauchi (Eds.), *Proc. of the Second Int. Conf. on Processing Materials for Properties*, The Minerals, Metals & Materials Soc., 2000, pp. 955–960].
- Е. Ф. Бельский, Химия и технология пигментов, Химия, Ленинград, 1974; [T. S. Mackey, *JOM*, 46 (1994) 59].
- В. А. Гармата, А. Н. Петрунько, Н. В. Галицкий и др., Титан, Металлургия, Москва, 1983; [R. H. Natziger, G. W. Elger, US Bureau of Mines, 1987, Report Invest No. 9065].
- Я. Г. Горощенко, Химия титана, Наук. думка, Киев, 1970/1972, ч. 1/2; [G. F. Balderson, C. A. MacDonald, US Patent 5 885 324, 1999].
- Г. П. Лучинский, Химия титана, Химия, Москва, 1971; [W. J. Bruckard, C. Calle, S. Fletcher *et al.*, *Hydrometallurgy*, 73 (2004) 111].
- Г. П. Лучинский, Курс химии, Высш. шк., Москва, 1985; [H. N. Sinha, in *Proc. of the Symp. on Extractive Metallurgy*, The Australian Inst. of Mining and Metall. (Symp. series), Melbourne, 1984, pp. 163–168].
- Н. А. Васютинский, Титановые шлаки, Металлургия, Москва, 1972; [E. A. Walpole, in *Heavy Minerals*, SAIMM, Johannesburg, 1997, pp. 169–174].
- R. G. Becher, R. G. Canning, V. A. Goodheart, S. Uusna, *Proc. Austral. Inst. Min. Metall.*, 214 (1965) 21.
- Л. Б. Зубков, Космический металл (все о титане), Наука, Москва, 1987; [I. E. Grey, A. F. Reid, *Trans. Inst. Min. Metall. C*, 83 (1974) C39].
- Л. В. Черняховский, *Цв. металлы*, 4 (2001) 65.
- Г. П. Швейкин, В. А. Переляев, *Изв. РАН. Сер. хим.*, 2 (1997) 233.
- Т. А. Пряхина, А. И. Воробейчик, В. В. Болдырев и др., *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 7, 3 (1979) 37.
- А. И. Воробейчик, Т. А. Пряхина, В. В. Болдырев и др., Там же, 12, 5 (1983) 119.
- А. И. Воробейчик, Т. А. Пряхина, В. В. Болдырев, Там же, 12, 5 (1983) 125.
- Т. А. Пряхина, А. И. Воробейчик, Е. Г. Аввакумов и др., Там же, 11, 4 (1985) 34.
- P. Millet, A. Calka, B. W. Ninham, *J. Mater. Sci. Lett.*, 13 (1994) 1428.
- N. J. Welham, D. J. Llewellyn, *Miner. Eng.*, 11 (1998) 827.
- Y. Chen, T. Hwang, M. Marsh, J. S. Williams, *Mater. Lett.*, 28 (1996) 55.
- N. J. Welham, *Miner. Eng.*, 9 (1996) 1189.
- Y. Chen, T. Hwang, M. Marsh, J. S. Williams, *Metall. Mater. Trans. A*, 28 (1997) 1115.
- Y. Chen, T. Hwang, M. Marsh, J. S. Williams, *Mater. Sci. Eng. A*, 226 (1997) 95.
- Y. Chen, T. Hwang, M. Marsh, *Ironmaking Steelmaking*, 24 (1997) 144.
- N. J. Welham, J. S. Williams, *Metall. Trans. B*, 30 (1999) 1075.
- Ф. Х. Уракаев, В. С. Шевченко, А. П. Чупахин и др., *ФТПРПИ*, 6 (2001) 78.
- Ф. Х. Уракаев, В. С. Шевченко, В. Д. Нартикоев и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 10 (2002) 365.
- В. Т. Калинин, Г. П. Лузин, А. И. Николаев и др., Там же, 5 (1997) 163.
- Ф. Х. Уракаев, Т. А. Кетегенов, Е. И. Петрушин и др., *ФТПРПИ*, 3 (2003) 110.
- Ф. Х. Уракаев, Ю. Н. Пальянов, В. С. Шевченко и др., *ДАН*, 394 (2004) 677.
- L. Takacs, *Progress Mater. Sci.*, 47 (2002) 355.
- Ф. Х. Уракаев, Л. Такач, В. Сойка и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 10 (2002) 255.
- F. Kh. Urakaev, V. V. Boldyrev, *Powder Technology*, 107 (2000) 93.
- S. Suryanarayana, *Progr. Mater. Sci.*, 46 (2001) 1.
- F. Kh. Urakaev, V. V. Boldyrev, *Powder Technology*, 107 (2000) 197.