

УДК 667.622.1

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ В ШАРОВОЙ ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

© 2024 г. Л. Г. Герасимова*, Ю. В. Кузьмич, Е. С. Щукина, Н. А. Яковлева

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева — обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Академгородок, 26а, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия

**e-mail: l.gerasimova@ksc.ru*

Поступила в редакцию 25.01.2024 г.

После доработки 18.11.2024 г.

Принята к публикации 18.11.2024 г.

Приведены результаты исследований по полезному использованию одного из техногенных отходов поликомпонентного минерального состава, который получается при обогащении апатит-нефелиновых руд. Методом высокоэнергетической обработки минеральной смеси в планетарной шаровой мельнице получен тонкодисперсный порошок. При этом изучен процесс диспергирования минеральных компонентов смеси в зависимости от основных параметров процесса: скорости вращения барабана, отношения массы шаров и порошка, продолжительности измельчения. Показано, что в “жестких” условиях измельчения разрушение хрупких частиц минералов сфена и эгирина замедляется благодаря пластичности частиц минералов апатита и нефелина, что снижает эффективность высокоэнергетической обработки, направленной на повышение дисперсности и удельной поверхности частиц измельченного материала. Отмечено, что в процессе диспергирования происходят не только снижение размера минеральных частиц, но и изменение оптических свойств за счет аморфизации их поверхности. Это позволяет использовать механически активированный порошок в качестве прекурсора при получении цветных атмосферостойких пигментных наполнителей для строительных и лакокрасочных материалов взамен дорогостоящих синтетических аналогов.

Ключевые слова: техногенный отход, минеральная смесь, измельчение, диспергирование, поверхностная аморфизация, размер кристаллитов, тонкодисперсный пигментный наполнитель

DOI: 10.31857/S0002337X24070141, EDN: LQMUUU

ВВЕДЕНИЕ

Сухое механическое измельчение в мельницах различного типа — сложный процесс, контролируемый множеством параметров. В определенных условиях измельчение сопровождается уменьшением размера частиц, механической активацией твердой фазы, ионизацией и аморфизацией их поверхности, а иногда и твердофазным взаимодействием между компонентами, входящими в ее состав [1, 2]. В перечень параметров, от которых зависит эффективность работы измельчителей, входят: тип и конструкция используемого оборудования, скорость вра-

щения барабана мельницы, характеристика мелющей среды, коэффициент заполнения рабочего объема мельничного контейнера, соотношение масс шаров и измельчаемого материала, рабочая атмосфера в объеме мельничного сосуда и др. Значительное влияние на процесс измельчения оказывают состав и свойства исходного материала.

Процесс измельчения, в частности в высокоскоростных планетарных шаровых мельницах, основан на деформации частиц материала. При этом растет число дислокаций, вакансий, дефектов упаковки и увеличивается количество границ зерен; все это

Таблица 1. Твердость и плотность компонентов минеральной смеси

Компонент	сфен CaTiSiO_5	эгирин $\text{NaFe}^{3+}(\text{Si}_2\text{O}_6)$	апатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	нефелин $\text{KNa}_2[\text{AlSiO}_4]_4$
Твердость	6.0	6.5	5.0	5.0
Плотность, г/см ³	3.40–3.54	3.5–3.54	3.14–3.21	2.55–2.66

в свою очередь приводит к ускорению взаимной диффузии в случае обработки смесей, состоящих из различных компонентов. Диффузия усиливается из-за утоньшения компонентов — как следствие, сокращения диффузионных расстояний и увеличения площади контактной поверхности частиц [3].

В обзоре [4] рассмотрены механизмы измельчения хрупких материалов. Один из вариантов механизма включает следующую последовательность происходящих при этом процессов: смешение компонентов, поверхностное плавление в результате удара частиц с образованием твердого раствора. Высказано также предположение, что повышение температуры при ударе может вызвать не только точечное плавление на поверхности частиц, но и усиление деформации. Оба эти механизма возможны при реализации процесса измельчения в пластично-хрупких системах [5]. По мнению многих авторов, измельчение в высокоэнергетических планетарных мельницах хрупких материалов может сопровождаться образованием твердых растворов, аморфных соединений [6]. Таким образом, этот способ измельчения материала является наиболее универсальным, экономически и экологически выгодным процессом, который можно использовать для синтеза материалов [5, 7]. Однако процесс этот сложно регулировать из-за взаимосвязи влияющих на него параметров. Дополнительные трудности в изучении процесса измельчения связаны с использованием поликомпонентных систем [8, 9].

Цель работы — выбор и оптимизация параметров процесса измельчения смеси минералов с различными физическими свойствами для последующего использования измельченного материала в качестве эффективного наполнителя строительных и лакокрасочных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В составе комплексных Хибинских апатит-нефелиновых руд (АНР) помимо основных компонентов содержится около 3% минерала сфена (титаносиликата кальция — CaTiSiO_5) [10, 11]. В настоящее время по ряду причин комплексная переработка АНР не осуществляется. Поэтому после нефелиновой флотации твердый отход в виде минеральной смеси отправляется в отвал [12].

Для проведения исследований авторы в качестве исходного объекта использовали этот техногенный отход. Минеральная смесь представляет собой порошок серо-коричневого цвета (рис. 1), в состав которого входят следующие основные минеральные компоненты, мас. %: сфен — 57.5, эгирин — 25, апатит — 8.0, нефелин — 9.5, а также примеси титаномагнетита, полевых шпатов. Состав смеси по основным оксидам, мас. %: TiO_2 — 28.5, CaO — 17.37, SiO_2 — 30.07, P_2O_5 — 3.86, Al_2O_3 — 2.77, Fe_2O_3 — 3.2. В табл. 1 приведены показатели твердости (по Моосу) и плотности основных компонентов минеральной смеси [13].

Перед началом экспериментов порошок тщательно перемешивали в смесителе типа

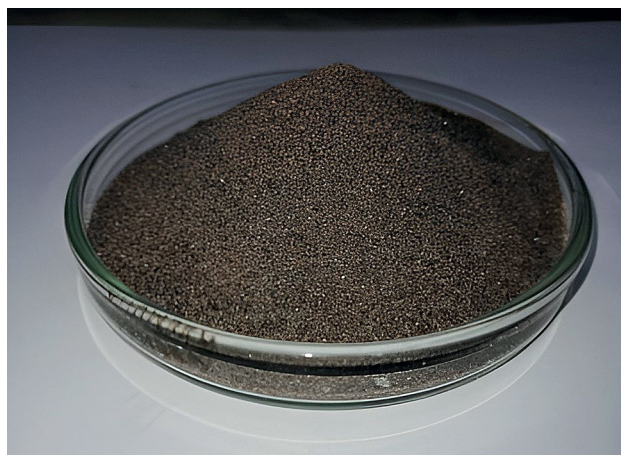


Рис. 1. Техногенный отход — минеральная смесь.

“пьяная бочка”, после чего навеску порошка загружали в мельничные сосуды из хромированной закаленной стали объемом 45 мл вместе с шарами диаметром 10 мм. Соотношение массы шаров и порошка (Ш : П) изменяли в пределах: 5–20 : 1. Эксперименты выполняли в планетарной шаровой мельнице Fritsch GmbH Pulverisette-7 (рис. 2) при скоростях вращения барабана 300, 500 и 700 об./мин для каждого из вариантов Ш : П. Для каждой комбинации отношения Ш : П и скорости вращения барабана использовали три варианта продолжительности высокоэнергетического шарового измельчения: 30, 60 и 90 мин. Для предотвращения перегрева мельничных сосудов в ходе измельчения смеси через каждые 30 мин процесс обработки прерывали с целью охлаждения мелющей среды и измельчаемого материала. По завершению обработки сосуды вскрывали и материал выгружали.

Измельченный материал подвергали фазовому анализу с использованием рентгеновского дифрактометра Rigaku Mini-Flex-600 с CuK_α -излучением. Параметры

съемки: режим сканирования – 1D (Скан); скорость – 5 град/мин; ширина сканирования – 0.01° ; ось сканирования – $\theta/2\theta$; диапазон сканирования – 6° – 90° . Площадь удельной поверхности определяли с помощью анализатора Flowsorb II 2300. Морфологию частиц до и после высокоэнергетической обработки изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) SEM LEO-420.

Измельченную в оптимальных условиях минеральную смесь использовали для получения цветного наполнителя строительных и лакокрасочных материалов. При этом учитывали тот факт, что при механическом воздействии происходят диспергирование частиц, разрыхление их поверхностного слоя. В связи с этим они могут необратимо адсорбировать неорганические и органические вещества, в частности красители [14]. Окрашивание порошка проводили в процессе измельчения, добавляя краситель в количестве 5 мас.% в минеральную смесь через 30 мин после начала процесса. Свойства полученного при этом пигментного наполнителя определяли по методикам, приведенным в монографии [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фракционный состав исходной минеральной смеси определяли с помощью ситового вибрационного грохота Fritsch GmbH Analysette 18. Результаты ситового анализа в виде гистограммы распределения частиц смеси по размерам приведены на рис. 3.



Рис. 2. Планетарная шаровая мельница Fritsch GmbH Pulverisette-7.

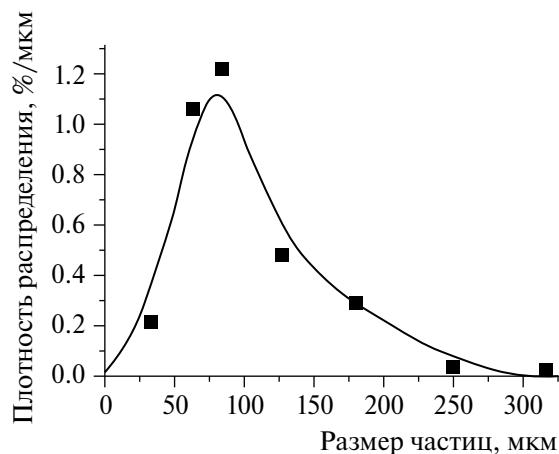


Рис. 3. Гистограмма распределения частиц по размерам.

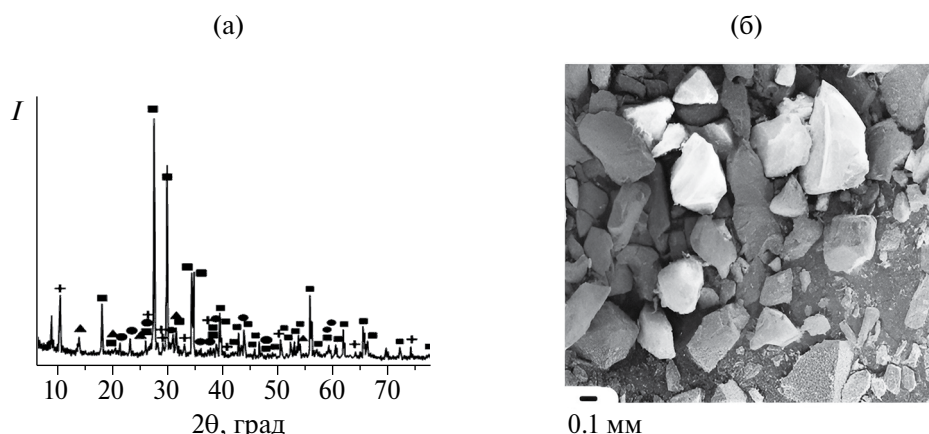


Рис. 4. Характеристика исходной минеральной смеси: а — дифрактограмма (■ — сфен, + — эгирин, ● — нефелин, ▲ — апатит); б — РЭМ-изображение частиц.

Основная масса исходной смеси (около 70%) представлена фракцией частиц размером 100–250 мкм, примерно 20% — частицы менее 70 мкм.

На рис. 4 приведены дифрактограмма и РЭМ-изображение частиц исходной минеральной смеси.

По данным РЭМ, исследуемый образец состоит из частиц с размером от 20 до 200 мкм, которые имеют ярко выраженный осколочный вид. Минералы сфен и эгирин имеют достаточно близкие значения твердости 6–6.5, а твердость минералов апатита и нефелина 5. В связи с этим в режиме вы-

сокоэнергетической обработки поверхностные изменения частиц “мягких” минералов, в частности аморфизация их поверхности, будут протекать интенсивнее, чем у частиц “твердых” минералов [16]. С уменьшением размера такие частицы могут вести себя как пластичные, что препятствует дальнейшему уменьшению их размера [17].

Наши последующие исследования связаны с изучением влияния рабочих параметров измельчения на фазовый и дисперсный составы образующихся при этом порошков.

На рис. 5, 6 представлены дифрактограммы образцов, полученных в различных усло-

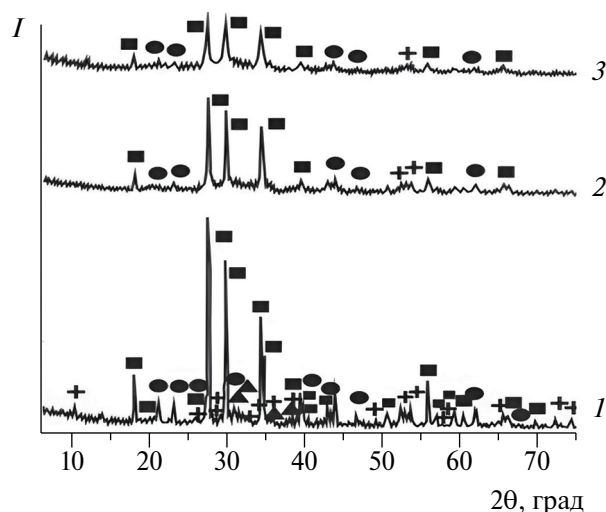


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов измельчения, полученных при различных скоростях вращения: 1 — 300, 2 — 500, 3 — 700 об./мин; отношение масс Ш : П = 10 : 1, время измельчения — 60 мин (■ — сфен, + — эгирин, ● — нефелин, ▲ — апатит).

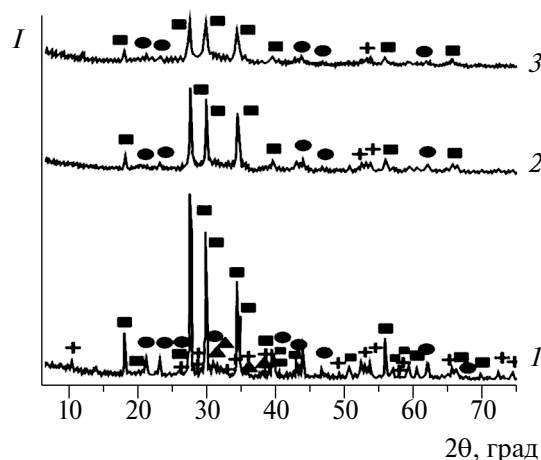


Рис. 6. Дифрактограммы продуктов измельчения, полученных при различных отношениях масс Ш : П: 1 — 5 : 1, 2 — 10 : 1, 3 — 15 : 1; время измельчения — 90 мин, скорость вращения — 700 об./мин (■ — сфен, + — эгирин, ● — нефелин, ▲ — апатит).

виях механической обработки в шаровой планетарной мельнице.

Основываясь на результатах дифракционного анализа, можно констатировать, что по мере увеличения подводимой энергии к обрабатываемому материалу (скорости вращения барабана и отношения Ш : П) наблюдается уменьшение интенсивности пиков фаз, входящих в состав исследуемых образцов. Это обусловлено уменьшением размера частиц и изменением их морфологии вследствие аморфизации поверхности, а также возможностью проникновения частиц мягких минералов, в частности апатита и нефелина, в трещины и поры твердых минералов, образующиеся в процессе измельчения в результате разрушения кристаллических сростков и вследствие разогрева поверхности. Если на дифрактограммах сфен из-за массового преобладания определяется во всех образцах, то пиков эгирина и нефелина становится меньше, а пики апатита практически исчезают. По сравнению с дифрактограммой исходной смеси во всех случаях происходят снижение интенсивности и увеличение уширения всех наблюдаемых рефлексов вследствие изменения морфологии частиц исследуемого порошка. Из-за поликомпонентного исходного состава исследуемого материала и значительного морфологического изменения поверхности его частиц данные дифрактограмм можно трактовать лишь ориентировочно.

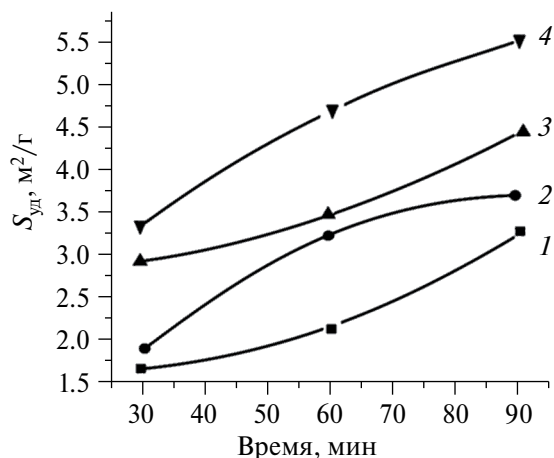


Рис. 7. Изменение удельной поверхности измельченного продукта в зависимости от отношения масс Ш : П: 1 – 5 : 1, 2 – 10 : 1, 3 – 15 : 1, 4 – 20 : 1, а также времени обработки; скорость вращения барабана – 300 об./мин.

Делая вывод по результатам РФА, можно расположить параметры в следующей последовательности по степени влияния на процесс измельчения: скорость вращения барабана > массовое отношение Ш : П > время измельчения.

Для обоснования процесса диспергирования частиц минеральной смеси использовали величину удельной поверхности образцов, полученных измельчением при различной механической нагрузке (по скорости вращения барабана и отношению масс Ш : П). Зависимости изображены на рис. 7, 8.

Отмечено, что при скорости вращения барабана 300 об./мин удельная поверхность монотонно возрастает с увеличением времени измельчения. Причем ее величина выше, если измельчение происходит при большей массе шаров. При скорости 700 об./мин увеличение отношения Ш : П от 5 : 1 до 20 : 1 сопровождается резким снижением удельной поверхности после 30 мин измельчения. Уменьшение удельной поверхности при снижении массы шаров начинается после 45–50 мин измельчения. Это обусловлено тем, что в “жестких” условиях механического воздействия на частицы минеральной смеси наблюдается процесс консолидации образующихся мелких частиц в плотные агломераты с низкой пористостью и, соответственно, с маленькой удельной поверхностью.

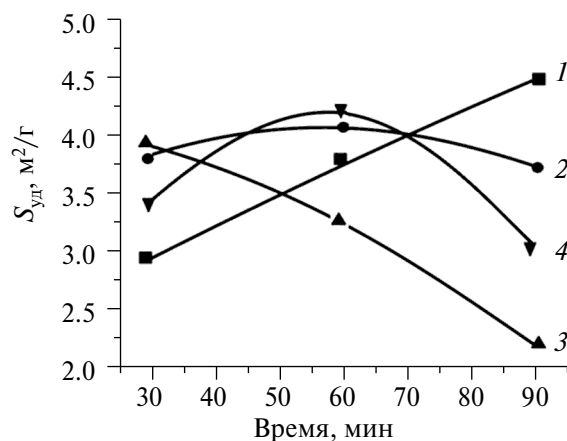


Рис. 8. Изменение удельной поверхности измельченного продукта в зависимости от отношения масс Ш : П и времени обработки, скорость вращения барабана – 700 об./мин; 1–4 – см. подп. к рис. 7.

Более наглядно результаты исследований в поликомпонентной твердофазной системе в условиях измельчения изображены в виде диаграмм. В частности, в прямоугольной системе координат, где ось

абсцисс — время (мин), а ось ординат — массовое отношение Ш : П, изображены проекции изолиний одного из показателей свойств порошка — удельной поверхности (рис. 9 и 10).

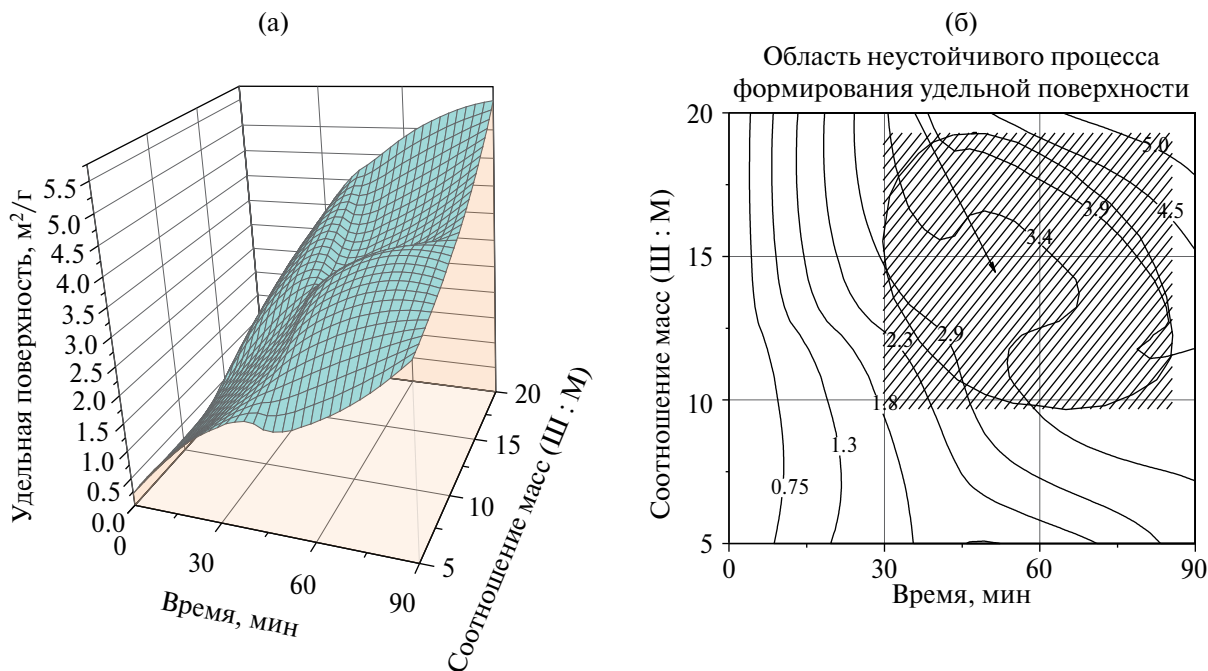


Рис. 9. Изменение удельной поверхности измельченной смеси при скорости вращения 300 об./мин в зависимости от соотношения Ш : П и времени измельчения.

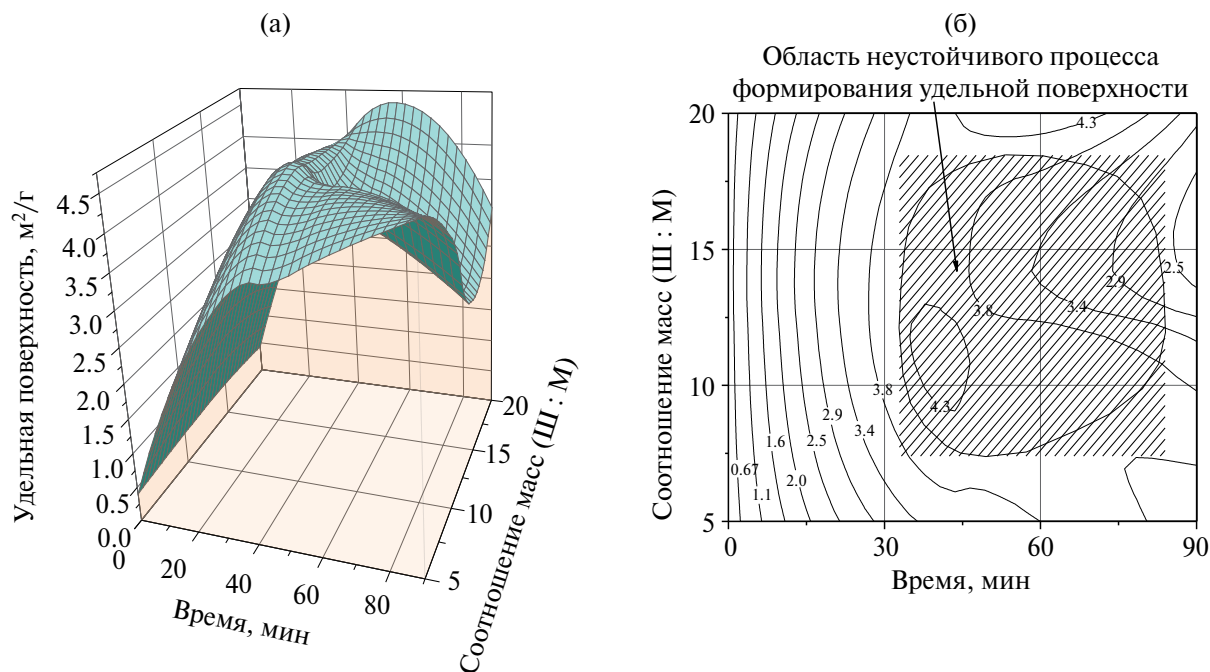


Рис. 10. Изменение удельной поверхности измельченной смеси при скорости вращения 700 об./мин в зависимости от соотношения Ш : П и времени измельчения.

Выделенная область (заштрихована) на рис. 9 соответствует условиям измельчения минеральной смеси — 300 об./мин и 30–80 мин, не обеспечивающим формирование поверхности частиц твердой фазы со стабильной величиной удельной поверхности. Повышение энергетического воздействия на частицы за счет повышения скорости вращения барабана до 700 об./мин сопровождается понижением удельной поверхности за счет слипания частиц и их дезактивацией за счет образования агломератов.

Следует отметить, что при измельчении, особенно при повышенной скорости вращения барабана мельницы, возможно загрязнение материала за счет “натира” со стенок мельничного стакана. Однако заметного изменения цвета получаемого порошка не отмечено. Это можно объяснить тем, что объект исследования имеет значительный темный оттенок и процесс измельчения протекает в окислительной среде.

На рис. 11, 12 в виде РЭМ-изображений представлена морфология образцов, полученных с помощью планетарной мельницы в различных условиях измельчения. При скорости вращения 300 об./мин, соотношении Ш : П = 5 : 1 и продолжительности измельчения 60 мин (рис. 11) происходят заметные морфологические изменения частиц, уменьшение их размера до 1–3 мкм и осветление поверхности. При этом отмечена их склонность к образованию рыхлых

агломератов. По мере увеличения подводимой энергии к измельчаемому материалу (рис. 12) наблюдается образование преимущественно плотных агломератов размером около 1 мкм. Величина удельной поверхности при этом понижается.

Для проведения оценочного расчета размеров кристаллитов (ОКР) был использован экстраполяционный метод Вильямсона–Холла [18], суть которого заключается в построении зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta) = [\beta(2\theta) \cos\theta]/\lambda$ принятых к расчету рефлексов (hkl) от значения вектора рассеяния $\epsilon = (2\sin\theta)/\lambda$. В предположении, что суммарное уширение определяется размерным и деформационным уширением, были проведены необходимые вычисления. В работе [19] подробно описана последовательность расчетных процедур по определению среднего размера кристаллитов $\langle D \rangle$, руководствуясь которыми вычислены размеры кристаллитов сфена как объекта смеси, превосходящего по массе другие компоненты, по рефлексам 21-1, 32-2, 43-3 на всех рентгеновских дифрактограммах. На рис. 13 показан пример построения зависимости приведенного уширения ($\beta^*(2\theta)$) от вектора рассеяния (ϵ), а на рис. 14 представлены результаты вычисления зависимости размера кристаллитов (ОКР) сфена от времени измельчения и скорости вращения.

По мере увеличения подводимой энергии к материалу смеси происходит уменьше-

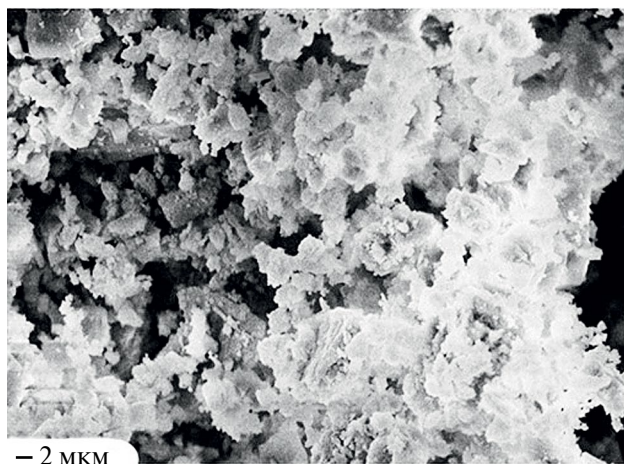


Рис. 11. РЭМ-изображение образца, измельченного при скорости вращения 300 об./мин; соотношение Ш : П = 5 : 1, время измельчения — 60 мин.

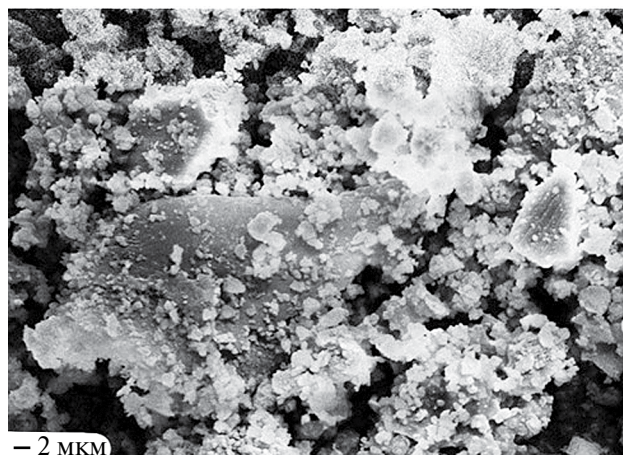


Рис. 12. РЭМ-изображение образца, измельченного при скорости вращения 700 об./мин; соотношение Ш : П = 5 : 1, время измельчения — 60 мин.

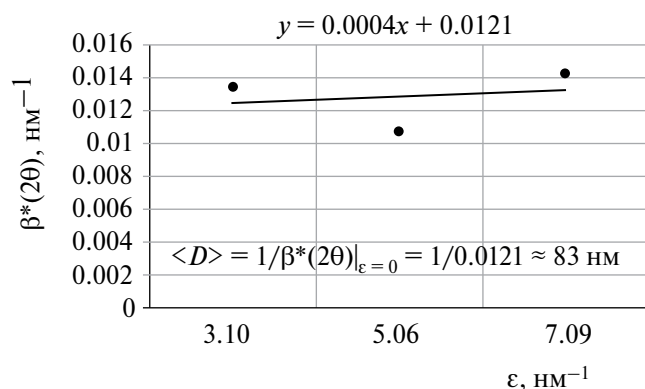


Рис. 13. Оценка размера кристаллитов $\langle D \rangle$ исходного сфена по экстраполяционному уравнению на основе зависимости приведенного уширения $\beta^*(2\theta)$ рефлексов от величины вектора рассеяния.

ние интенсивности рефлексов и их уширение. Размер кристаллитов сфена монотонно уменьшается, при этом на степень уменьшения размера оказывает влияние величина подведенной энергии, которая определяется скоростью вращения, временем измельчения и соотношением массы шаров к массе обрабатываемого материала.

Полученные измельченные минеральные порошки предполагалось использовать в качестве атмосферостойких пигментных наполнителей для строительных или лакокрасочных материалов, которые должны обладать достаточной поверхностной активностью при размере частиц до 1 мкм для обеспечения хороших показателей по адгезии с органическими и неорганическими ингредиентами получаемых продуктов. Поэтому из всей серии экспериментов были выбраны условия обработки минеральной смеси, обеспечивающие достижение перечисленных характеристик: отношение масс Ш : П = 10 : 1, скорость вращения барабана — 300–400 об./мин, время измельчения — не более 60 мин. В указанных условиях наработана партия продукта (рис. 15(а)) и цветные модификации (рис. 15(б) и 15(в)) на ее основе. Для цветового модифицирования выбраны промышленные минеральные пигменты: железоокисный красный марки R130, содержание Fe_2O_3 — 98 мас.% и триоксид хрома, содержание Cr_2O_3 — 98 мас.%, расход

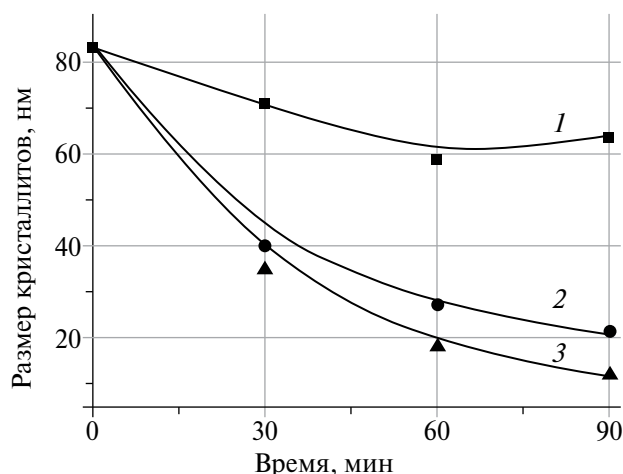


Рис. 14. Зависимости размера кристаллитов (ОКР) сфена от продолжительности измельчения при отношении масс Ш : П = 20 : 1 и скорости вращения: 1 — 300, 2 — 500, 3 — 700 об./мин.

которых составлял 5 мас.% по отношению к массе измельченного продукта. Модификатор вводили в состав минеральной смеси в процессе ее измельчения примерно через 30 мин после начала процесса. Разработанный способ получения пигментного наполнителя запатентован [20].

Свойства пигментных наполнителей соответствуют следующим показателям: pH водной вытяжки — 7.1–7.9, содержание ВРС (водорастворимые соединения) — 0.3–1.2 мас.%, укрывистость — 82–97 г/м², маслосъемность — 18–25 г/100 г порошка.

С использованием опытных образцов цветного пигментного наполнителя приготовлены водно-дисперсионные фасадные краски, обладающие хорошими малярно-техническими характеристиками, близкими к ГОСТ 28196-89 (марка краски ВД-КЧ-183), которые используют для наружной

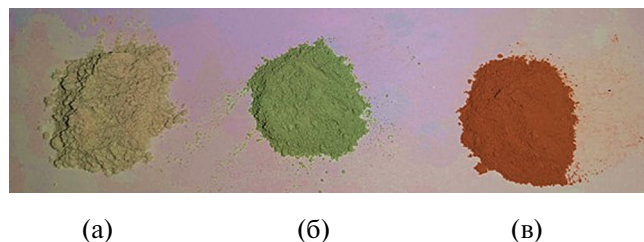


Рис. 15. Цвет пигментных наполнителей, полученных из измельченной минеральной смеси: а — исходный, б — с добавкой Cr_2O_3 , в — с добавкой Fe_2O_3 (расход цветных модификаторов — 5 мас.%).



Рис. 16. Вид фасадной краски на бетонной поверхности.

окраски зданий и сооружений, в том числе и бетонных (рис. 16).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что эффективность диспергирования частиц смеси, состоящей из минералов с различной твердостью, в процессе ее высокоэнергетической обработки в шаровой планетарной мельнице зависит от параметров измельчения в следующей последовательности: скорость вращения барабана $>$ отношение $\text{Ш} : \text{П} >$ время измельчения.

На основании анализа данных по удельной поверхности образцов, полученных измельчением при различной механической нагрузке, не удается однозначно описать процесс диспергирования частиц минеральной смеси. Отмечено, что при скорости вращения 300 об./мин и соотношении $\text{Ш} : \text{П} = 5 : 1$ происходят интенсивное разрушение первичных кристаллических агрегатов (сростков) и заметная морфологическая трансформация поверхности частиц, за счет чего образуются рыхлые агломераты. При механической нагрузке 700 об./мин механизм диспергирования направлен на образование индивидуальных частиц в виде агломератов. Это является причиной снижения удельной поверхности.

С использованием метода Вильямсона–Холла проведен оценочный расчет размера кристаллитов (ОКР) сфена, преобладающего в исходной минеральной смеси, и показана динамика его изменения в зависимости от интенсивности подводимой энергии.

Разработаны условия твердофазного способа переработки минеральной смеси, являющейся техногенным отходом обогащения АНР, с получением минерального

пигментного наполнителя. Предложены параметры эффективного проведения процесса диспергирования частиц: скорость вращения барабана не более 300–400 об./мин, отношение масс $\text{Ш} : \text{П} = 5–10 : 1$, время измельчения – 60 мин.

Модифицированием цветными пигментами механоактивированного минерального продукта получены опытные образцы пигментного наполнителя и приготовлены водно-дисперсионные краски со свойствами на уровне традиционных атмосферостойких марок, предназначенных для использования в суровых климатических условиях.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gilman J.J.* Mechanochemistry // *Science*. 1996. V. 274. P. 65.
<https://doi.org/10.1126/science.274.5284.65>
2. *Boldyrev V.V.* Mechanical Activation of Solids and Its Application to Technology // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 83. P. 821–829.
3. *Koch C.C.* The Synthesis and Structure of Nanocrystalline Materials Produced by Mechanical Attrition: A Review // *Nanostruct. Mater.* 1993. V. 2. № 2. P. 109–129.
[https://doi.org/10.1016/0965-9773\(93\)90016-5](https://doi.org/10.1016/0965-9773(93)90016-5)
4. *Davis R.M., McDermott B.T., Koch C.C.* Mechanical Alloying of Brittle Materials // *Metall. Trans. A*. 1988. V. 19. P. 2867–2874.
<https://doi.org/10.1007/bf02647712>
5. *McDermott B.T., Koch C.C.* Preparation of Beta Brass by Mechanical Alloying of Elemental Copper and Zinc // *Scr. Metall.* 1986. V. 20. № 5. P. 669–672.
[https://doi.org/10.1016/0036-9748\(86\)90487-4](https://doi.org/10.1016/0036-9748(86)90487-4)
6. *Sánchez J.L., Navarro E., Rodríguez-Granado F. et al.* Multiphase Materials Based on the $\text{Fe}_{73.9}\text{Si}_{15.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{B}_{6.6}$ Alloy Obtained by Dry and Wet High-energy Ball Milling Processes // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 864. P. 158136.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158136>

7. *Zhang D.L.* Processing of Advanced Materials Using High-energy Mechanical Milling // *Prog. Mater. Sci.* 2004. V. 49. P. 537–560.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00034](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00034)
8. *Suryanarayana C.* Mechanical Alloying and Milling // *Prog. Mater. Sci.* 2001. V. 46. № 1–2. P. 1–184.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
9. *Зырянов В.В.* Механохимический синтез сложных оксидов // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 2. С. 107–137.
<https://doi.org/10.1070/RC2008v077n02ABEH003709>
10. *Плешаков Ю.В., Алексеев А.И., Брыляков Ю.Е., Николаев А.И.* Технология комплексного обогащения апатито-нефелиновых руд // *Обогащение руд.* 2004. № 2. С. 15–17.
11. *Брыляков Ю.Е.* Перспективы комплексного использования апатито-нефелиновых руд Хибинских месторождений // *Обогащение руд.* 2005. № 3. С. 28–31.
12. *Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina E.S.* Synthesis of Sorption Materials from Low Grade Titanium Raw Materials // *Materials.* 2022. V. 15(5). P. 1922.
<https://doi.org/10.3390/ma15051922>
13. *Кривуля С.В., Соловьев В.О., Терещенко В.А., Фык И.М., Щербина В.Г.* Справочник по геологии. Харьков: Колорит, 2013. 328 с.
14. *Gerasimova. L.G., Shchukina E.S., Kiselev Yu.G.* Preparation of Functional Materials from Raw Materials with a Low Amount of Titanium // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2022. V. 56. № 5. P. 908–914.
<https://doi.org/10.1134/S0040579522310025>
15. *Герасимова Л.Г., Скороходова О.Н.* Наполнители для лакокрасочной промышленности. М.: ЛКМ-пресс, 2011. 237 с.
16. *Дорофеев Г.А., Стрелецкий А.Н., Повстугар И.В., Протасов А.В., Елсуков Е.П.* Определение размеров наночастиц методами рентгеновской дифракции // *Коллоидный журн..* 2012. Т. 74. № 6. С. 710–720.
17. *Gerasimova L.G., Kuzmich Yu.V., Yakovleva N.A., Shchukina E.S.* Grinding the Components of a Mineral Mixture in a High-energy Planetary Ball Mill // *VI Int. Conf. “Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies”.* Novosibirsk. 2022. P. 175.
18. *Гусев А.И., Курлов А.С.* Аттестация нанокристаллических материалов по размеру частиц (зерен) // *Металлофизика и новейшие технологии.* 2008. Т. 30. № 5. С. 679–694.
19. *Williamson G.K., Hall W.H.* X-ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram // *Acta Metall.* 1953. V. 1. № 1. P. 22–31.
20. *Герасимова Л.Г., Щукина Е.С., Кузьмич Ю.В.* Способ переработки пенного продукта апатито-нефелиновой флотации. Пат. РФ № 2809816. ФИЦ КНЦ РАН. №2023111036/05; заявл. 27.04.2023, опубл. 19.12.2023, Бюл. № 35.