

МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И ПРИМЕНЕНИЕ
ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

В. А. Перепелицын*, В. А. Коротеев, В. М. Рытвин**, В. Г. Григорьев***

В настоящее время в Уральском регионе ряд научных организаций и промышленных предприятий участвуют в выполнении Региональной и Федеральной программ по переработке техногенных образований. В 2008 г. разработана и утверждена президиумом РАН комплексная программа изучения и освоения нетрадиционных источников минерального сырья, включающих, в том числе, и техногенные образования. Основное внимание в академической программе уделено высокоглиноземистым природным и техногенным источникам минерального сырья: минералам группы кианита, андалузита, силлиманита, каолинита, пирофиллита, алюмосиликатных отходов теплоэнергетики, высокоглиноземистых шлаков, шламов, пылей и др.

В рамках выполнения указанных общероссийских и региональной программ проведены поисковые работы, изучен вещественный состав и свойства минерального сырья, разработаны перспективные направления использования наиболее ценных разновидностей техногенных высокоглиноземистых материалов.

Среди последних наибольший практический интерес представляют следующие крупномасштабные техногенные образования (в скобках пределы содержания Al_2O_3 , здесь и ниже указаны мас. %): алюминотермические шлаки производства большинства ферросплавов и лигатур (50–85), отходы катализаторов производства синтетического каучука (65–75), корундовые шламы абразивного производства (82–96), пылеунос печей кальцинации глинозема (90–97) и металло-минеральные отходы производства вторичного алюминия (60–72).

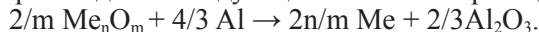
Все перечисленные выше техногенные “месторождения” являются потенциальным сырьем для синтеза огнеупорных, жаростойких, керамических и плавящих материалов различного состава: легированного корунда, муллита, муллитокорунда, шпинели, кордиерита и др. В связи с широким диапазоном механических, термических и химических свойств многие разновидности техногенного сырья, кроме огнеупорной отрасли, могут быть также эффективно использованы для производства абразивных, вяжущих, теплоизоляционных и других функциональных материалов и изделий [19, 20, 25].

Для разработки эффективных направлений рециклинга вторичных минеральных ресурсов необходима полная информация о вещественном, гранулометрическом составе и физико-химических свойствах каждой разновидности полифазного и нередко полидисперсного техногенного сырья.

Целью данной работы является определение химического, минерального (фазового) состава, микроструктуры и главных свойств важнейших крупномасштабных отходов высокоглиноземистого состава.

АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКИЕ ШЛАКИ
ПРОИЗВОДСТВА ФЕРРОСПЛАВОВ И ЛИГАТУР

ОАО “Ключевский завод ферросплавов” – единственное в РФ и СНГ предприятие, выпускающее более 30 наименований уникальных ферросплавов и лигатур способом алюминотермического восстановления металлов из оксидных и других соединений. Алюминотермическое восстановление металлов из оксидов происходит по следующей химической реакции:



В связи с этим в отличие от всех других шлаков черной и цветной металлургии химической основой алюминотермических шлаков (АТШ) является глинозем, среднее содержание которого, как правило, превышает 50%. За почти 70-летнюю историю функционирования завода сформировался большой шлаковый отвал, который, по мнению специалистов [24], является лучшим техногенным месторождением Урала, содержащим полифункциональное сырье. Суммарные запасы шлаков в отвале составляют около 2.5 млн. т. Примерный состав отвала по видам шлаков от сплавов приведен в табл. 1 [17].

В отвальной массе явно преобладают шлаки от производства ферротитана (~42%), металлического хрома (~33%) и феррохрома (~14%), что составляет в сумме ~89%. Кроме заскладированных в отвале различных шлаков ежегодный объем современных шлаков текущего производства составляет 20–30 тыс. т.

Титаноглиноземистый шлак

Главным критерием качества минерального сырья, от которого зависит преобладающее число его

* ОАО “ВОСТИО”, г. Екатеринбург, Россия

** ООО “Ключевская обогатительная фабрика”, пос. Двуреченск, Свердловская область, Россия

*** ОАО “УК “РосСпецСплав”, г. Екатеринбург, Россия

Таблица 1. Распределение шлаков в отвале по видам сплавов

Материал	Массовая доля, %	Количество, тыс. т
Смесь шлаков и твердых сплавов	100	2500
Шлак от производства:		
ферротитана (и включения сплава)	42	1050
металлического хрома (и включения сплава)	33	825
феррохрома (и включения сплава)	14	350
низкокремнистого феррониобия, вентиляционная пыль, в том числе:	6.5	162.5
от производства лигатуры (и включения сплава) ферросиликоциркония и	1.7	44
включения сплава		
ферровольфрама	0.8	20
Прочие шлаки и включения сплавов	0.7	17.5
Лом черных металлов (ориентировочно)	0.2	5
Бой огнеупоров, угольной футеровки и прочие материалы	0.8	20

функциональных свойств, является количественный минеральный состав [18].

Шлаки от производства ферротитана в связи со спецификой химического состава в производственной практике получили название титаноглиноземистых.

Отвальные шлаки производства 1940–1950 гг. содержат корунд и бонит, а другие более основные алюминаты кальция отсутствуют или присутствуют в малом количестве исключительно в виде $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (диалюминат кальция). В более поздний период минеральный состав шлаков заметно усложнился и включает более 5 соединений преимущественно из класса сложных оксидов: алюминаты кальция, шпинель и перовскит. Помимо ферротитана и оксидов титан в виде изоморфной примеси входит в состав бонита и шпинели [3, 4, 10, 26, 27].

Огнеупорность титаноглиноземистых шлаков в зависимости от химико-минерального состава составляет 1550–1630°C. Их можно использовать в качестве заполнителей жаростойких бетонов с температурой службы до 1400°C [1].

Титаноглиноземистые шлаки, содержание до 20% титана (в пересчете на TiO_2), являются перспективным техногенным (“рудным”) сырьем для получения титана и его соединений. При этом извлечение металлической фазы – ферротитана, обладающего магнитной восприимчивостью, может быть осуществлено магнитной сепарацией. На основе титаноглиноземистых шлаков организовано промышленное производство серии клинкеров глиноземистых цементов с содержанием Al_2O_3 50–60% (марки КГЦ-50 и КГЦ-60).

Наиболее эффективное направление применения ферротитанового шлака в огнеупорах еще в 1950-х гг. было разработано в УкрНИИО. Сущность его заключается в том, что в связи с повышенным содержанием Al_2O_3 и TiO_2 шлак является эффективным минерализатором и исходным компонентом для производства магнезиальноземистой шпинели, плотных периклазовых изделий и другой продукции [5, 6, 14].

Нами установлена принципиальная возможность использования титаноглиноземистого шла-

ка в доменном производстве, а именно в качестве компонента для формирования защитного карбонитридотитанового гарнисажа на рабочей поверхности футеровки горна и лещади доменной печи [17].

Традиционным направлением рециклинга титаноглиноземистого шлака в черной металлургии является его использование в качестве полупродукта для выплавки синтетических шлаков, применяемых для рафинирования стали. Для цветной металлургии, в частности для получения глинозема, эти шлаки являются новым перспективным вторичным минеральным сырьем совместно с бокситом и нефелином. В ОАО “ВАМИ” разработаны главные технологические параметры комплексной переработки титаноглиноземистого шлака при производстве глинозема по способу спекания.

Хромоглиноземистые шлаки

Эти шлаки являются побочными продуктами – отходами производства металлического хрома и феррохрома алюминотермическим способом. Шлаки металлического хрома текущего производства и заскладированные в отвале имеют высокую прочность (до 200 Н/мм²) и монолитную макроструктуру. Феррохромовые АТШ представлены двумя разновидностями: монолитной (прочный камень) и тонкозернистой (порошок).

Минеральной основой отвалных и текущих шлаков металлического хрома являются три минерала (соединения): хромистый корунд (рубин), хромистый бонит $\text{CaO} \cdot 6(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ и хромсодержащий β -глинозем $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ с температурами плавления соответственно: 2050, 1850 и 2000°C. Благодаря такому составу данные шлаки среди всех других АТШ имеют наиболее высокую огнеупорность (1750–1900°C) [1, 14, 25].

Минеральный состав монолитных феррохромовых АТШ отличается от всех других преобладанием в составе хромсодержащей шпинели $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$ в сочетании с высокоглиноземистыми алюминатами кальция: $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Последние два соединения имеют относительно низкие темпе-

ратуры плавления (1450 и 1600°C) соответственно, но обладают высокой гидравлической активностью.

Порошкообразный феррохромовый АТШ всегда кроме шпинели содержит значительное количество γ -модификации двухкальциевого силиката (γ - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, аналог природного минерала шеннонита). Причиной самопроизвольного распада данного АТШ и превращением его в зернистый порошок является полиморфное превращение высокотемпературной модификации β - Ca_2SiO_4 в низкотемпературную γ - Ca_2SiO_4 , сопровождающееся приростом объема на 11.5% при охлаждении шлака [22]. Самопроизвольный распад феррохромовых шлаков происходит только при двух условиях: основности CaO/SiO_2 не менее 1.8 и содержании ортосиликата кальция не менее 10%.

Направления рециклинга трех главных разновидностей хромоглиноземистого шлака определяются исключительно не химическим, а реальным минеральным (фазовым) составом. Высокоогнеупорные минералы АТШ металлического хрома уже более 40 лет обеспечивают ему применение в качестве заменителя плавящего легированного корунда для производства высокоглиноземистых огнеупоров, огнеупорных бетонов и масс [7, 8, 34, 36]. Этот шлак является также товарным глиноземистым продуктом для производства высокоглиноземистых цементов КВЦ-75, КВЦ-70, шлакообразующих смесей, абразивных порошков, нейтрализаторов агрессивных шлаков и другой продукции [1, 17].

В настоящее время с целью защиты огнеупорной футеровки патрубков вакууматоров от агрессивного корродирующего воздействия ковшевых шлаков применяется корундовый нейтрализатор марки МКНФ с содержанием Al_2O_3 более 90 мас. % и стоимостью более 30 000 руб./т. Проведены успешные испытания по использованию высокоглиноземистых АТШ взамен дорогостоящего корундового нейтрализатора.

Использование высокоглиноземистого АТШ по сравнению с корундовым нейтрализатором показало следующие преимущества: снижение удельных затрат на огнеупоры и нейтрализатор соответственно на 22 и 68%; повышение стойкости футеровки примерно на 8–10%; улучшение качества стали за счет снижения содержания серы и неметаллических включений.

Таким образом, в промышленных условиях подтверждена достаточная эффективность применения АТШ, стоимость которого почти на целый порядок ниже нейтрализатора корундового состава [30].

Высокая огнеупорность АТШ металлического хрома позволяет использовать его в огнеупорных изделиях и бетонах для замены таких дорогостоящих и дефицитных сырьевых материалов как корунд, гидроксид алюминия, технический глинозем, маложелезистый боксит, высокоглиноземистые огнеупоры. Шлаковые бетоны на основе тугоплавких

АТШ применяются в футеровках различных тепловых агрегатов.

Общим свойством хромоглиноземистых АТШ является алюмофобность – способность не смачиваться расплавленным алюминием, сплавами на его основе и не реагировать с ними [21, 23, 37]. Результаты промышленных испытаний шлакобетона в ОАО “Вторцветмет” показали отсутствие смачивания и пропитки футеровки расплавленными цветными металлами и сплавами.

ОТРАБОТАННЫЕ АЛЮМОХРОМОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Отходы алюмохромового катализатора (АХК) образуются в больших объемах при производстве синтетического каучука на предприятиях нефтехимической промышленности. По ориентировочным оценкам ОАО “ВОСТИО”, предприятия этой отрасли производят ежегодно 30–50 тыс. т обработанного катализатора марки ИМ – 2201 в виде сухих порошков, гранул и шлама. Он представляет собой дисперсный порошок серо – зеленого цвета с насыпной плотностью 1.0–1.5 г/см³, содержащий не менее 60% Al_2O_3 , 10–20% Cr_2O_3 и не более 10.5% SiO_2 .

Минеральный (фазовый) состав АХК, определенный рентгенофазовым и петрографическим анализами, представлен в основном корундом α - Al_2O_3 и гамма – модификацией глинозема γ - Al_2O_3 , а также оксидом хрома (Cr_2O_3), являющимся структурно – химическим искусственным аналогом природного редкого минерала эсколаита. В относительно небольшом количестве имеется аморфный диоксид кремния (SiO_2) – аналог также редкого минерала лешательерита и кварц. Примерный количественный состав (%): корунд α - Al_2O_3 – 30–60, глинозем γ - Al_2O_3 – 20–40, эсколаит α - Cr_2O_3 – 12–15, лешательерит SiO_2 – 5–7, кварц β - SiO_2 – 4–5, глина – 1–3.

Отработанный катализатор ЗАО “Каучук” состоит из дисперсных частиц со средним размером 1.1–2.4 мкм. По зерновому составу этот материал во многом аналогичен техническому глинозему, в котором более 80% частиц имеют размер менее 90 мкм.

Катализатор имеет следующие свойства: плотность насыпная 1.0–1.4 г/см³, плотность истинная (удельный вес) 3.45–3.47 г/см³; огнеупорность 1900–2000°C.

В результате исследований и разработок [11–13] установлена техническая возможность и экономическая целесообразность применения АХК для производства периклазошпинелидных, шпинелидных и высокоглиноземистых огнеупоров. По данным УкрНИИО, стоимость АХК в 3 раза ниже дефицитного и дорогого технического глинозема [11]. В 1983–1984 гг. в ВостИО в результате комплексного излучения различных техногенных сырьевых материалов выполнена “Технико – экономическая оценка (ТЭО) использования промышленных

отходов как сырья для производства огнеупорных материалов”. На основании ТЭО определен необходимый ассортимент и объемы производства новых высокоэффективных изделий и материалов на основе АХК.

В связи с наличием Cr_2O_3 до 20% и острым дефицитом хромита в РФ целесообразно использовать АХК также в качестве исходного сырья для производства хрома, ферросплавов на его основе, хромовых солей и другой продукции.

Кроме АХК на многих предприятиях химической промышленности только в Уральском регионе образуются значительные объемы (более 3500 т/год) отработанных катализаторов, содержащих более 80% Al_2O_3 . Эти отходы используют лишь частично, поэтому в огромном количестве складываются в хранилищах и отвалах. Это существенно обостряет экологическую проблему [9]. Утилизация их в технологии высокотемпературных материалов осложняется наличием вредных и токсичных компонентов (в некоторых отходах).

КОРУНДОВЫЕ ШЛАМЫ АБРАЗИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Шламовый электрокорунд представляет собой мелкозернистый порошок, образующийся при дроблении и измельчении плавленого корунда в абразивной промышленности. Вещественный состав характеризуется наличием в шламах всех разновидностей плавленого корунда: белого, нормального, титанистого, хромистого и др. В связи с высоким содержанием Al_2O_3 (85–98%) и плавленой микроструктурой частиц данный материал представляет ценное полифункциональное вторичное минеральное сырье для производства огнеупоров, керамики, пропантов, огнеупорного волокна, высокоглиноземистого цемента, нейтрализаторов шлаков, абразивов и другой продукции.

По использованию корундовых шламов для производства высокоглиноземистых и алюмосиликатных огнеупоров имеются многочисленные публикации; авторские свидетельства на изобретения и патенты. Наиболее значительный объем исследований в этом направлении проведен в отраслевых институтах Уральского региона: УралНИИСтромпроект [32], ВостИО [29], БашНИПИСтроме [35] и др. Несмотря на достаточный научно – технологический уровень исследований по возможности использования шлама электрокорунда в производстве многих видов продукции, масштабного промышленного применения они еще не нашли.

Годовой объем образования отходов электрокорунда составляет около 20 тыс. т. Запасы шламового электрокорунда учтены не полностью, так как отсутствуют сведения о количестве шлама у крупных производителей абразивов, например, в ОАО “Челябинское абразивное производственное объединение”

Качество шламового электрокорунда регламентировано требованиями ТУ 2-107-79 “Продукт высокоглиноземистый для синтетических шлаков”, разработанных институтом ВНИИАШ и Юргинским абразивным заводом. В соответствии с этими ТУ отходы шлама корунда должны содержать (%): Al_2O_3 – не менее 85.0; SiO_2 – не более 2.0; TiO_2 – не более 2.0; Fe_2O_3 – не более 1.6; влажность – не выше 2.0.

На основании разработок и опытно – промышленных испытаний ОАО “ВостИО” рекомендует с использованием отходов электрокорунда производить пять видов огнеупорной продукции: синтетические муллитокремнезелистые изделия (ТУ 14-8-207-76) – 60 тыс. т/год, массу кварцито-корундового состава – 15 тыс. т/год, периклазо-глиноземисто-хромитовую массу – 5 тыс. т/год, алюмосиликатные пластичные массы (ТУ 14-8-309-79 (марки МШБП, МКЛБП, ММЛБП) – 10 тыс. т/год и набивную массу – 10 тыс. т/год. Общий планируемый годовой объем огнеупорной продукции составляет 100 тыс. т.

ОТХОДЫ ПРОИЗВОДСТВА ВТОРИЧНОГО АЛЮМИНИЯ

На заводах цветной металлургии при производстве вторичного алюминия и сплавов на его основе в значительных объемах образуются так называемые алюмошлаки (АШ).

Шлаки перерабатывают в трех направлениях: а) способами, основанными на переработке жидкого шлака; б) сухим способом; в) выщелачиванием АШ [33]. Наиболее часто переработку осуществляют по второму способу путем дробления, измельчения и отсева. После отсева пылевидная фракция, уловленная в циклонах, практически не используется и вывозится в отвалы. В крупных фракциях сконцентрирован металлический алюминий (60–80%), который подают в плавку в качестве компонента шихты.

Рентгенофазовым и петрографическим анализом установлено, что минеральный (фазовый) состав АШ представлен смесью минералов различных химических классов: простые оксиды (корунд $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и гамма – глинозем $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), сложные оксиды (борнит $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ и β -глинозем $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, шпинель MgAl_2O_4 , гидроксиды (байерит $\text{Al}(\text{OH})_3$), хлориды (галит NaCl и сильвин KCl), нитриды (AlN), силикаты (стеклофаза) и др.

Плотность АШ (после удаления металлического алюминия) варьируется в пределах 3.3–3.5 г/см³. Насыпная плотность 0.7–0.8 г/см³. Огнеупорность 1450–1530°C.

Относительно низкая огнеупорность АШ обусловлена повышенным содержанием легкоплавких хлоридов натрия и калия с температурами плавления соответственно 801 и 776°C. Суммарное содержание этих хлоридов достигает 25%. Удаление хло-

ридов можно осуществить гидрометаллургическим или пирометаллургическим способом [33]. Такое высокое содержание указанных примесей является недопустимым для использования в качестве сырья для производства магнезиальных огнеупоров и технического глинозема.

Удалить щелочные оксиды удалось предложенной автором [2] термохимической обработкой АШ путем их обжига в смеси с каустическим магнием (более 25%) при температуре 900–1300°C. При дальнейшем повышении температуры (до 1600°C и выше) в этой смеси синтезируется шпинель $MgAl_2O_4$, с использованием которой можно производить периклазошпинельные изделия.

АШ, содержащие до 70% Al_2O_3 и в основном складываемые в настоящее время в отвалы, являются перспективным техногенным полифункциональным сырьевым материалом для производства не только огнеупоров, но и другой продукции. Имеются положительные результаты по частичной замене боксита этим шлаком в шихте для получения глиноземистого цемента.

Значительный объем АШ можно утилизировать в технологии специальной и высокопрочной керамики, например, пропантов корундошпинельного состава [28].

Известны перспективные направления рециклинга АШ в металлургии в качестве сырьевого компонента для получения алюминийсодержащих ферросплавов [31], шлакообразующих смесей (ШОС), экзотермических смесей, термитных брикетов, магнезиальных флюсов и другой продукции.

ПЫЛЕУНОС ПЕЧЕЙ КАЛЬЦИНАЦИИ ГЛИНОЗЕМА

Технология получения металлического алюминия включает термообработку полупродукта – гидроксида алюминия во вращающихся печах при максимальной температуре до 1300–1350°C. Обжиг порошкообразной шихты сопровождается образованием значительного количества пыли, которая улавливается в электрофильтрах.

Пылеунос печей кальцинации глинозема представляет собой тонкодисперсный порошок (фракция менее 10 мкм до 80%), содержащий (%): Al_2O_3 – 90–96; SiO_2 – 0.05–0.20; Fe_2O_3 – 0.2; Na_2O – 0.3–0.6; P_2O_5 – до 0.1; $\Delta m_{прк} = 2$ –5. Плотность пикнометрическая 3.5–3.7 г/см³. Фазовый (минеральный) состав пыли представлен в основном $\gamma-Al_2O_3$, корундом $\alpha-Al_2O_3$, бемитом $AlO(OH)$ и незначительным количеством гидраргиллита $Al(OH)_3$.

Высокие показатели чистоты и дисперсности глиноземной пыли позволяют считать это ценное техногенное сырье пригодным для широкого ассортимента огнеупорных и керамических материалов: высокоглиноземистого шамота [15], плавленного и спеченного корунда, шпинели [16], муллита, корди-

ерита, анортита и др. Большой практический интерес данный продукт представляет как высококачественное сырье для производства пропантов, высокоглиноземистого цемента, алюмосиликатного волокна, синтетической слюды, носителей катализаторов и абразивов. Особо следует отметить, что использование этой дисперсной глиноземной пыли дает возможность получения высокопрочной корундовой керамики (предел прочности при сжатии до 300 МПа) и шпинельнопериклазового клинкера (предел прочности при сжатии до 260 МПа) [15, 16] без дополнительного измельчения сырья.

ВЫВОДЫ

По совокупности критериев масштабности (объемы текущего производства и наличие в отвалах), вещественного, гранулометрического состава, экономичности, экологичности, технологичности и полифункционального применения выявлено 5 главных источников техногенного высокоглиноземистого минерального сырья: ферросплавные алюминотермические шлаки, отходы катализаторов оргсинтеза, шламы абразивных предприятий, шлаки вторичного алюминия и пылеунос производства глинозема.

На основании детального исследования химического, минерального, гранулометрического состава, физико – химических свойств и поведения при термической обработке (до плавления) техногенного сырья разработаны технологические схемы производства более 20 видов огнеупорной продукции. И это только предварительные результаты.

При комплексном безотходном использовании рециклинг высокоглиноземистого техногенного сырья позволит дополнительно получать не только огнеупоры, но и ряд других ценных продуктов: металлов, ферросплавов, абразивов, керамики, ситаллов, стекла, пигментов, вяжущих, теплоизоляционных и других материалов.

Работа выполняется в рамках Программы фундаментальных исследований № 23 Президиума РАН и Интеграционного проекта “Развитие минерально-сырьевой базы России: освоение новых источников высокоглиноземистого сырья (минералы группы силлиманита и пирофиллита, каолины, эолы и др.)”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абызов А.Н., Перепелицын В.А., Рывин В.М. и др. Жаростойкие бетоны на основе алюминотермических шлаков ОАО “Ключевский завод ферросплавов” // Новые огнеупоры. 2007. № 12. С. 15–18.
2. Баяндина Т.В. Технология шпинельнопериклазового материала и периклазошпинельных огнеупоров с использованием отходов производства вторичного алюминия. Дис. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ, 2009. 127 с.
3. Бежаев В.М., Перепелицын В.А., Савченко Ю.И. Особенности кристаллизации титаноглиноземистого

- шлака. Екатеринбург: УрО АН СССР, 1988. С. 69–77.
4. *Белянкин Д.С., Боголюбов В.В., Лапин В.В.* Низшие окислы титана в шлаках алюмотермического процесса // Докл. АН СССР. 1949. Т. LXV, № 5. С. 685–688.
 5. *Бережной А.С.* К физико-химии шпинелидов и к использованию их в технологии огнеупорных материалов // Сб. тр., посвященных 60-летию П.П. Будникова. М.: Metallurgizdat, 1946. С. 169–206.
 6. *Брон В.А., Диеперова М.И., Кротова Г.С.* Влияние добавок, дисперсности и температуры обжига на спекание каустической пыли // Огнеупоры. 1964. № 5. С. 221–226.
 7. *Брон В.А., Савкевич И.А., Мильшенко Р.С.* Высокоглиноземистые огнеупоры из шлаков производства металлического хрома // Огнеупоры. 1957. № 2. С. 49–55.
 8. *Брон В.А., Семавина К.П.* Хромоглиноземистые бетоны и блочные изделия // Огнеупоры. 1963. № 9. С. 385–388.
 9. *Вильданова К.Т., Байрашев Р.Р., Звездина Е.В. и др.* Отходы нефтехимии и нефтепереработки в жаростойкие материалы // Вторичные ресурсы – резерв экономики и улучшения окружающей среды: тез. докл. Всесоюзное н.-т. совещ. Сумы: ВСНТО, 1987. С. 99–100.
 10. *Горох А.В., Русаков Л.Н.* Петрографический анализ процессов в металлургии М.: Металлургия, 1973. 288 с.
 11. *Дегтярева Э.В., Кабакова И.И., Котельников Г.Р.* Высокоглиноземистые изделия из отходов химического производства // Огнеупоры. 1976. № 4. С. 39–43.
 12. *Дегтярева Э.В., Кабакова И.И., Конецкий Н.В. и др.* Производство высокоглиноземистых изделий и масс с использованием хромосодержащих отходов // Огнеупоры. 1976. № 8. С. 8–10.
 13. *Дегтярева Э.В., Шапиро Я.З., Гулько Н.В. и др.* Технология шпинелидных изделий с применением в качестве сырья отходов химического производства // Огнеупоры. 1974. № 2. С. 36–44.
 14. *Долкарт Ф.З.* О применении титаноглиноземистых шлаков для изготовления огнеупоров // Огнеупоры. 1956. № 7. С. 300–305.
 15. *Каменских В.А., Давыдов В.Я., Земляной К.Г. и др.* Получение высокоглиноземистого шамота на основе пыли электрофильтров печей кальцинации глинозема // Огнеупоры // 300 лет уральской металлургии: тр. Международ. конгресса. Екатеринбург: УрГУ, 2001. С. 264–265.
 16. *Кашцев И.Д., Каменских В.А., Земляной К.Г. и др.* Синтез шпинели из каустического магнезита и пыли производства глинозема // Огнеупоры. 2003. № 8. С. 17–20.
 17. *Леонтьев Л.И., Рытвин В.М., Гильварг С.И. и др.* Комплексная переработка ферросплавных алюминиотермических шлаков // Сталь. 2009. № 4. С. 72–75.
 18. *Перепелицын В.А.* Основы технической минералогии и петрографии. М.: Недра, 1987. 255 с.
 19. *Перепелицын В.А.* Техногенное сырье Урала // Огнеупоры-91, технология и применение: тез. докл. всесоюз. н.-т. конф. Челябинск: Восточный ин-т огнеупоров, 1991. С. 3–4.
 20. *Перепелицын В.А., Лебедев Н.Ф., Хорошавин Л.Б., Головина Т.М.* Техногенное сырье для производства огнеупоров // Техноген-98: тез. Второй н.-т. конф. по переработке техногенных образований. Екатеринбург: Уральский ин-т металлов, 1998. С. 16–18.
 21. *Перепелицын В.А., Прошкин В.А., Рытвин В.М. и др.* Нетрадиционные отечественные огнеупорные материалы для металлургии алюминия // Новые огнеупоры. 2008. № 8. С. 20–23.
 22. *Перепелицын В.А., Рытвин В.М., Гильварг С.И. и др.* Самораспадающийся феррохромовый алюминиотермический шлак – полифункциональное техногенное сырье // Новые огнеупоры. 2009. № 10. С. 9–14.
 23. *Перепелицын В.А., Рытвин В.М., Гильварг С.И., Игнатенко В.Г.* Алюмофобные огнеупорные материалы // Огнеупоры и техническая керамика. 2007. № 11. С. 11–16.
 24. *Перепелицын В.А., Рытвин В.М., Игнатенко В.Г.* Техногенная сокровищница Урала // Минеральное сырье Урала. 2007. № 4(12). С. 24–34.
 25. *Перепелицын В.А., Рытвин В.М., Кормина И.В., Игнатенко В.Г.* Состав и свойства главных разновидностей алюминиотермических шлаков ОАО “Ключевский завод ферросплавов” // Новые огнеупоры. 2006. № 9. С. 15–20.
 26. *Перепелицын В.А., Юксеева И.В., Остряков Л.В.* Высококачественное огнеупорное сырье // Минеральное сырье Урала. 2006. № 3(16). С. 14–31.
 27. *Пирогов А.А., Леве Е.Н., Пятикоп П.Д.* О применении высокоглиноземистых шлаков в качестве расширяющихся заполнителей // Тр. УкрНИИО. Вып. 5(ЛII). 1960. С. 257–265.
 28. *Плинер С.Ю., Шмотьев С.Ф.* Способ изготовления керамических изделий из алюминиевых шлаков. Патент 2163227 RU // Бюлл. 2001. № 7.
 29. *Пургин А.К., Штеренгарц Н.С., Орлов Г.В. и др.* Кварцитокорундовые огнеупорные бетоны // Огнеупоры. 1983. № 2. С. 35–38.
 30. *Ровнушкин В.А., Спиринов С.А., Кромм В.В.* Использование шлаков алюмотермического производства ферросплавов и лигатур для внепечной обработки стали // Электрометаллургия. 2009. № 4. С. 10–12.
 31. *Рытвин В.М., Кузьмин Н.В.* Производство ферросиликоалюминия из отвальных шлаков вторичной переработки алюминия и его сплавов // Экологические проблемы промышленных регионов. Екатеринбург: Урал-Принт УИМ, 2001. С. 53–54.
 32. *Сергеев С.И.* Жаростойкие бетоны на основе алюмохромового связующего и промышленных отходов // Материалы и конструкции для сборного строительства тепловых агрегатов. Челябинск: УралНИИ – Стромпроект, 1982. С. 57–61.
 33. *Фомин Б.А., Москвитин В.И., Махов С.В.* Металлургия вторичного алюминия М.: Интермет Инжиниринг, 2004. 240 с.
 34. *Шапошникова А.А., Папакин Х.М., Игнатова Т.С. и др.* Производство и испытание ковшевого кирпича с добавкой хромоглиноземистого шлака // Огнеупоры. 1961 № 1. С. 3–7.
 35. *Шаяхметов У.Ш.* Фосфатные композиционные материалы и опыт их применения. Уфа: РИЦ “Старая Уфа”, 2001. 176 с.
 36. *Юзвук Д.И., Сапаров В.В., Хомутинина А.Д.* Ковшевой кирпич с хромоглиноземистым шлаком // Огнеупоры. 1962. № 9 С. 388–391.
 37. *Perpelitsyn V.A., Sizov V.J., Rytvyn V.M., Ignatenko V.G.* Wear – resistant Refractories in Aluminum Pyrometallurgy // Refractories and Industrial Ceramics. 2007. № 4. P. 242–245.