

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФАКУЛЬТЕТ МЕТАЛУРГІЇ

Кафедра металургії
(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота / проект

другий магістерський
(рівень вищої освіти)

на тему Розробка технології одержання ферошлікомарганцю з металургійних відходів

Виконав: студент II курсу, групи MET-18-1mg
спеціальності 136-металургія
(код і назва спеціальності)

освітньої програми металургія черних металів
(код і назва освітньої програми)

спеціалізації
(код і назва спеціалізації)

Буденяк Р. О.
(ініціали та прізвище)

Керівник д.т.н., проф. Скашюк В. О.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент д.т.н., доц. Харченко А. В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя
2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет металургії
Кафедра металургії
Рівень вищої освіти другий магістерський
Спеціальність 136-металургія
(код та назва)
Освітня програма Металургія чорних металів
(код та назва)
Спеціалізація _____
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри металургії
д-т Шершобий Ю.Ф.
«17» 09 2019 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЕКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Безденежко Івану Олександровичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проекту) Розробка технології одержання фероспінкелмарганцю з техногенних відходів

керівник роботи д.т.н., професор Скашнов В.В.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від «10» 09 2019 року № 1540-С

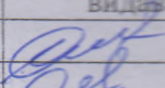
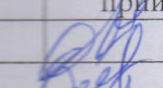
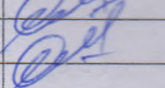
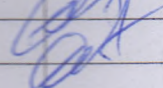
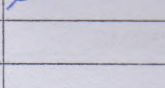
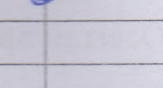
2 Строк подання студентом роботи 12.12.2019

3 Вихідні дані до роботи хімічний склад техногенних відходів: магнозитовий марганцевий шлам, передіючий спінкелмарганець, відвалючий шлам передіючого спінкелмарганцю.

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Визначення оптимальних режимів для одержання сталі. Основні шляхи стабілізації і утилізації відвального шлаку. Визначення раціональних шляхів утилізації відвального шлаку металового марганцю. Вплив залишків кремнезема на якість МРЦ. Розміщення даної технології системи шлаків.

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Хімічний склад фероспінкелмарганцю. Фактичний склад магнозитового марганцевого шлаку. Хімічний склад відвального шлаку металового марганцю. Склад різних видів техногенних відходів марганцевих фероспінкелмарганців. Хімічний процес спінкелмарганцю. Рудновідновляча емаліція. Розширення сфери застосування фероспінкелмарганцю. Фізичні характеристики пористих фероспінкелмарганцю. Висновки.

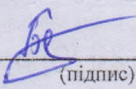
6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
I	д.т.н., прор. Скачнов В.О.		
II	д.т.н., прор. Скачнов В.О.		
III	д.т.н., прор. Скачнов В.О.		

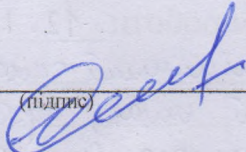
7 Дата видачі завдання 01.10.2019р

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Використання коштовних феросплавів для розширення сталі	1.11.2019р	
2.	Шляхи використання вторинних матеріалів у виробництві коштовних феросплавів.	15.11.2019р	
3.	Дослідження впливу Al_2O_3 на колінозне перетворення миску.	1.12.2019р	
4.	Враження урядового матеріалу.	30.12.2019р	

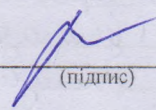
Студент 
(підпис)

Р.О. Бурдонський
(ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту) 
(підпис)

В.О. Скачнов
(ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер 
(підпис)

С.В. Башагі
(ініціали та прізвище)

АНОТАЦІЯ

Безденежний С.О. Розробка технології одержання феросилікомарганцюалюмінію з техногенних відходів.

Кваліфікаційна робота для здобуття ступеня вищої освіти магістра за спеціальністю 136 - Metallurgy, науковий керівник д.т.н., проф. В.А. Скачков. Інженерний інститут Запорізького національного університету. Факультет металургії, кафедра металургії, 2020.

Проаналізовано та встановлено способи стабілізації та утилізації відвального шлаку. Проведено дослідження по визначенню умови утилізації відвальних шлаків виробництва металевого марганцю та запропонована схема переробки шлаків виробництва вторинного алюмінію. Встановлено нетрадиційні властивості та використання феросилікомарганцюалюмінію.

Ключові слова: ТЕХНОГЕННІ ВІДХОДИ, ФЕРОСПЛАВИ, ФЕРОСИЛІКОМАРГАНЦЮАЛЮМІНІЮ, МЕТАЛЕВИЙ МАРГАНЕЦЬ, ФЕРОСИЛІЦІЙ, ВІДВАЛЬНИЙ ШЛАК.

ANNOTATION

Bezdenenzhniy S.O. Development of a technology for producing ferosilicomanganese aluminum from industrial wastes

Qualification work for obtaining a higher education degree of a master's degree in specialty 136 - Metallurgy, scientific adviser doctor of technical sciences, prof. V.A. Skachkov. Engineering Institute of Zaporizhzhya National University. Faculty of Metallurgy, Department of Metallurgy, 2020.

The analysis is given and methods of stabilization and disposal of waste slag are established. A study was carried out to determine the conditions for the disposal of waste slag for the production of metal manganese and a proposed scheme for the processing of slag for the production of secondary aluminum.

Unconventional properties and the use of ferrosilicomanganese aluminum have been established.

Keywords: TECHNOGENIC WASTE, FERRO-ALLOYS, FERROSILIKOMARGANECALUMINIUM, METAL MANGANESE, FERROSILICIUM, DUMP SLAG

АННОТАЦИЯ

Бездененжний С.О. Разработка технологии получения ферросиликомарганециалюминия из техногенных отходов.

Квалификационная работа для получения степени высшего образования магистра по специальности 136 - Metallurgy, научный руководитель д.т.н., проф. В.А. Скачков. Инженерный институт Запорожского национального университета. Факультет металлургии, кафедра металлургии, 2020.

Дан анализ и установлены способы стабилизации и утилизации отвального шлака. Проведено исследование по определению условий утилизации отвальных шлаков производства металлического марганца и предложена схема переработки шлаков производства вторичного алюминия. Установлены нетрадиционные свойства и использование ферросиликомарганециалюминия.

Ключевые слова: ТЕХНОГЕННЫЕ ОТХОДЫ, ФЕРРОСПЛАВЫ, ФЕРРОСИЛИКОМАРГАНЕЦИАЛЮМИНИЯ, МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ МАРГАНЕЦ, ФЕРРОСИЛИЦИЙ, ОТВАЛЬНЫЙ ШЛАК.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1 ВИКОРИСТАННЯ КОМПЛЕКСНИХ ФЕРОСПЛАВІВ ДЛЯ РОЗКИСЛЮВАННЯ СТАЛІ І ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА.....	11
1.1 Використання комплексних феросплавів для розкислення сталі.....	11
1.2 Аналіз сучасного стану виробництва феросилікомарганцюалюмінію.....	17
1.3 Виробництво металевого марганцю на базі ВАТ «ЗФЗ».....	26
Висновки до розділу 1.....	41
РОЗДІЛ 2 ШЛЯХИ ВИКОРИСТАННЯ ВТОРИННИХ МАТЕРІАЛІВ У ВИРОБНИЦТВІ КОМПЛЕКСНИХ ФЕРОСПЛАВІВ.....	42
2.1 Основні шляхи стабілізації і утилізації відвального шлаку.....	42
2.1.1 Поліморфні перетворення мінералів.....	42
2.1.2 Поліморфізм ортосіліката кальцію.....	43
2.1.3 Стабілізація структури Ca_2SiO_4	45
2.1.4 Гідратація Ca_2SiO_4	46
2.2 Визначення раціональних шляхів утилізації відвальних шлаків металевого марганцю.....	47
2.3 Некондиційна дрібниця марганцевих феросплавів.....	51
2.4 Відвальний шлак при виробництві вторинного алюмінію.....	55
Висновки до розділу 2.....	58
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ Al_2O_3 НА ПОЛІМОРФНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ ШЛАКУ.....	59
3.1 Вплив заміни кремнезема глиноземом на якість МФШ.....	61
3.2 Дослідження багатокомпонентної системи шлаків.....	62
3.2.1 Методика проведення дослідження.....	66
3.2.2 Опис установки для проведення дослідних плавок.....	68

3.2.3 Аналіз отриманих результатів дослідних плавок по стабілізації відвального шлаку металевого марганцю.....	69
3.3 Розширення сфери застосування феросилікомарганцюалюмінія.....	73
Висновки до розділу 3.....	75
ВИСНОВКИ.....	76
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	77

ВСТУП

В даний час, при виробництві металевого марганцю, з відвальними шлаками втрачається до 30 % марганцю, внаслідок чого вміст марганцю в ній складає 15 %. Такі шлаки можуть використовуватися як сировина при здобутті різних марганцевих феросплавів. Проте, існує проблема використання відвального шлаку металевого марганцю із-за поліморфізму ортосилікату кальцію ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ або Ca_2SiO_2 або C_2S), який є обов'язковою фазою високоосновних шлаків силікотермічного способу виплавки феросплавів (металевого марганцю, ферохрому і ін.), а також офлюсованого марганцевого агломерату для здобуття феромарганцю.

Внаслідок поліморфізму $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ відвальні шлаки схильні до розсипу при охолодженні і зберіганні.

Предметом дослідження в цій роботі було, використання відвального шлаку металевого марганцю при виробництві комплексних феросплавів. При цьому розглянуто можливість одночасного довідновлення марганцю з відвального шлаку і легування алюмінієм марганцевих феросплавів.

Використання як відновник алюмінію або алюмінію в суміші з вуглецем (до 13 %), кальцію або кальцію з кремнієм (до 58%) повинно забезпечувати ведення процесу відновлення марганцю без зовнішнього підведення тепла.

При відновленні кремнієм дефіцит теплової енергії складає $\sim 11\%$. Добавки до кремнію алюмінію (більше 27 %) повинні повністю забезпечити реакцію теплом. Показано, що з рідкими відвальними шлаками вноситься до 65 % тепла, необхідного для самовільного протікання відновних реакцій.

Мета роботи: Метою даного дослідження є аналіз використання комплексних феросплавів, визначення хімічного складу техногенних відходів та оцінка можливості їх використання в технології феросилікомарганцюалюмінію.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно вирішити такі завдання:

1. Проаналізувати види техногенних відходів та їх хімічний склад.
2. Розробити механізми доведення техногенних відходів для подальшої переробки.
3. Розробити технологію отримання феросилікомарганцюалюмінію з доопрацюванням техногенних відходів.

Об'єкт дослідження: фізико-хімічні закономірності при доведенні та переробці техногенних відходів.

Предмет дослідження: технології доводки техногенних відходів та їх переробки в процесі отримання феросилікомарганцюалюмінію.

Методи дослідження: аналіз літературних даних, фізико-хімічний аналіз термохімічних процесів, дослідження властивостей та використання феросилікомарганцюалюмінію.

Наукова новизна:

1. Встановлено способи стабілізації та утилізації відвального шлаку.
2. Визначено умови утилізації відвальних шлаків виробництва металевого марганцю.
3. Запропонована схема переробки шлаків виробництва вторинного алюмінію.
4. Встановлено нетрадиційні властивості та використання феросилікомарганцюалюмінію.

Практичне значення:

1. Розроблено варіанти доведення відвальних шлаків під подальшу технологію виробництва феросилікомарганцюалюмінію.

2. Розроблена технологія виробництва феросилікомарганцюалюмінію з використанням рудно-термічної печі.

3. Представлено варіанти використання феросилікомарганцюалюмінію.

Апробація результатів роботи: результати досліджень, які включено до кваліфікаційної магістерської роботи, доповідались на конференції кафедри Металургії.

Відомості про публікації: основні результати роботи викладені в збірці магістерських робіт і статей, і 1 тезах конференцій.

Структура і об'єм роботи. Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, трьох розділів, висновків, переліку використаних джерел з 49 найменувань, викладена на 81 сторінках машинописного тексту, включаючи 8 рисунків, 20 таблиць.

РОЗДІЛ 1 ВИКОРИСТАННЯ КОМПЛЕКСНИХ ФЕРОСПЛАВІВ ДЛЯ РОЗКИСЛЮВАННЯ СТАЛІ І ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА

1.1 Використання комплексних феросплавів для розкислення сталі

Основними елементами-розкислення сталі є кремній, марганець і алюміній. У 30-х роках минулого століття в якості першого комплексного розкислювача був застосований сілікошпигель [1]. Застосування його в якості комплексного розкислювача виявило кращі результати в порівнянні з роздільним введенням розкислювачів.

Одними з перших відомостей по розкислення потрійним комплексним сплавом (АМС), є опубліковані також на початку тридцятих років звіти радянських інженерів, які пройшли практику на заводах Круппа [2, 3], у 30-х роках минулого століття на заводі ім. Дзержинського, в конвертері була виплавлено перша партія сплаву АМС [2]. Отримували його двома способами:

- продували метал в конвертері з присадкою в кінці другого і початку третього періодів 45-80% феросиліцію, з метою підігріву металу і подальшою присадкою розрахованих кількостей твердого феросиліцію і феромарганцю, а чушковий алюміній присажували в ківш;

- розріджували шлак в конвертері за допомогою твердого феромарганцю, продуванням металу з присадкою 45% -го феросиліцію також для підігріву і заливали рідкий феромарганець, попередньо розплавлений в вагранці чушковий алюміній, присаджений попередньо в сталерозливний ківш перед зливом сплаву. Температура плавлення одержуваних сплавів була в інтервалі 1130-1154 °С, хімічний склад наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 - Хімічний склад сплавів, %

№ п/п	Склад, %			
	C	Si	Mn	Al
1	2,0	10	10	5
2	2,0	10	5	5
3	2,0	20	20	20

Сплав АМС в основному отримували шляхом сплаву феросплавів і чушкового алюмінію [3] алюмотермічним способом [4]. Необхідно відмітити, що метод сплаву феросплавів, економічно не вигідний через високий випал основних елементів (марганцю до 30%, кремнію до 40%, алюмінію до 15%) [5].

При отриманні сплаву АМС алюмотермічним способом, негативною стороною є висока витрата металевого алюмінію [4]. В СРСР сталеплавильні заводи для власних потреб в електродугових печах виплавляли сплав АМС різного хімічного складу.

Результати розкислення сталі сплавом АМС були опубліковані в роботах авторів [1, 6-16, 12,13]. В інституті металургії заліза в Празі в лабораторних умовах було вирішене питання виробництва трьох сортів комплексного розкислювача [10] (в %): I - сорт: Mn-60, Si-15, Al-10; II - сорт: Mn-35, Si-35, Al-7; III - сорт: Mn-18, Si-18, Al-18. Сплав першого сорту отримували алюмотермічним способом, а сплави другого третього сортів в електродуговій 50-кВт печі.

Для вивчення процесів розкислення сталі сплавом АМС авторами [10] був використаний сплав, отриманий сплавом в графітовому тиглі маловуглецевого феромарганцю, 75%-ого феросиліцію і металевого алюмінію.

При цьому вказується, що підвищення відношення алюмінію до кремнію в сплавах АМС сприяє очищенню розкислюючої сталі від оксидних

включень. Присутній при цьому в сплаві АМС марганець не бере участі в реакціях розкислення.

І.П. Козачковим і ін., [7] для розкислення сталі в ковші був запропонований сплав АМС, що містить 65-72% марганцю, 10-12% кремнію, 4-6% алюмінію, 2,5-3,0% вуглецю, решта - залізо. Такий сплав мав у порівнянні з іншими запропонованими складами низьку температуру плавлення яка дорівнює 1040-1060 °С.

Для розкислення в ковші вуглецевої сталі авторами [8] був застосований сплав, який містить 38% марганцю, 37% кремнію і 8% алюмінію. За результатами досліджень встановлено зниження забрудненості сталі оксидними включеннями.

Авторами роботи [6] висловлено думку про те, що як з технічної сторони, так і з економічної доцільно отримувати сплав АМС, ФАМС, руднотермічним способом з марганцевих руд з використанням в якості відновника високозольного кам'яного вугілля. При такій технологічній схемі з'являється можливість комплексного вирішення проблеми використання всіх елементів (за винятком виліта компонентів) як руди, так і відновника.

Комплексні феросплави, типу феросилікомарганцюлюмінію (ФАМС), знаходять широке застосування для кінцевого розкислення сталі. Їх розкислююча здатність вище, ніж одних тільки марганцевих і кременистих феросплавів. Введення в рідкий металевий розплав комплексного сплаву змінює як кінетичні, так і термодинамічні особливості процесу.

Збільшення швидкості процесу розкислення досягається, по-перше, одночасною дією декількох елементів-розкислювачів, по-друге, за рахунок підвищення розкислюючої здатності сильних розкислювачів в присутності слабких. Так за даними [6] марганець підвищує розкислюючу здатність кремнію. У таблиці 1.2 наведені рівноважні з кремнієм концентрації кисню в металі без марганцю і при 0,4% марганцю.

Таблиця 1.2 - Дані розкислюючої здатності кремнію в присутності марганцю і без нього

Варіанти розкислення	Вміст елементів, в металі %		
	[Si]	[Mn]	[O]равн.
1	0,1	-	0,017
2	0,2	-	0,011
3	0,3	-	0,0095
4	0,1	0,4	0,012
5	0,2	0,4	0,0095
6	0,3	0,4	0,0085

Також встановлено [9], що розкислююча здатність алюмінію (при 0,003-0,45%) різко збільшується в присутності марганцю (приблизно 50%), а також марганцю та кремнію. Наприклад, для реакції розкислення кремнієм і алюмінієм маємо:



$$\lg K_{\text{Si}} = \lg([\text{Si}] \cdot [\text{O}]_2) / a_{\text{SiO}_2} = -(31300/T) + 12,152 \quad (1.3)$$

$$\lg K_{\text{Al}} = \lg([\text{Al}]_2 [\text{O}]_3) / a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -(57640/T) + 20,48 \quad (1.4)$$

Беручи $a_{\text{SiO}_2} = a_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1$ з рівнянь (1.3-1.4) отримуємо при 1650°C, що в рівновазі з 0,2% кремнію в металі може перебувати 0,0194% кисню.

Введення в метал з таким вмістом алюмінію 0,66% марганцю і 0,27% кремнію, знижує концентрацію кисню до 0,002%. Пояснюється цей вплив тим, що в неметалевих включеннях складного хімічного складу, які утворюються при розкисленні сталі комплексними феросплавами, між

іонами окремих оксидів, існують значні сили взаємного тяжіння, що знижують активність оксиду в цілому продукту розкислення. Тоді у виразі константи рівноваги, абсолютна величина яка може характеризувати розкислюючу здатність елемента Me

$$K = ([\% \text{ Me}]_x [\% \text{ O}]_y) / a \text{ Me}_x \text{ O}_y \quad (1.5)$$

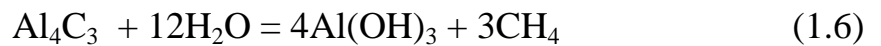
при $[\% \text{ Me}] = \text{const}$ концентрація кисню повинна знижуватися.

Крім того, спільна і одночасна дія двох і більше розкислювачів призводить до можливості утворення легкоплавких складних оксидних включень, які легко видаляються з рідкого металу. Остання обставина, має дуже важливе значення при виборі поєднань окремих розкислювачів в комплексному сплаві. Застосування комплексних феросплавів, що містять, наприклад, 10-16% алюмінію, 25-35% марганцю, 3-5% кремнію, інше залізо і мають щільність близьку до щільності рідкої сталі, забезпечує глибинне розкислення алюмінієм, а отже, і більш рівномірний розподіл його в обсязі металу. Засвоєння алюмінію в цьому випадку становить 85-90%, в той час як засвоєння алюмінію, що вводиться у вигляді чушок, не перевищує зазвичай 35% [3]. Таким чином, при інших рівних умовах використання комплексного феросплаву для розкислення, забезпечує меншу концентрацію вільного кисню і зменшення кількості неметалевих включень, збільшення засвоєння алюмінію і більш рівномірний розподіл алюмінію в обсязі металу.

При розкисленні сталі широкого сортаменту марок встановлено, що для кожної групи марок сталей, сплав типу ФАМС повинен мати певне відношення елементів (Mn:Si:Al). В роботі [4] відповідно до результатів досліджень діаграм стану складних систем оксидів зазначено, що вміст алюмінію в сплавах не повинен бути високим. За даними [5] кількість неметалевих включень в сталі, розкислена сплавом АМС, знижується до

мінімальних значень при Mn:Si:Al = 6,0: 1,0: 0,25 або 6,0: 1,0: 0,1. Авторами роботи [6] рекомендований сплав, який містить 50-60% марганцю, 10-15% кремнію і 6-10% алюмінію відзначено, що вони мають найбільшу розкислюючу здатність.

Однак відомо, що в разі високого вмісту алюмінію сплави типу ФА, ФАМ, ФАМС при зберіганні на повітрі розсипаються в порошок і застосування їх в якості розкислювачів стає неможливим. У роботах [7,8] показано, що однією з основних причин саморозсипання цих комплексних сплавів є взаємодія Al_4C_3 з атмосферною вологою по реакції:



Утворений в результаті реакції (1.6) $Al(OH)_3$ збільшує свої обсяги в 1000 разів, що і призводить до ефекту саморозсипання сплаву. За даними [9] для забезпечення максимальної міцності металу, що характеризується виходом дрібниці фракції 0-20 мм при розсіванні отриманого сплаву, масова частка суми алюмінію і кремнію не повинна перевищувати 22%, тобто для отримання феросилікомарганцю марки MnC17, що містить 15,1-20,0% кремнію, вміст алюмінію має становити 2,0-4,5%.

Досвід застосування феросилікомарганцюалюмінію на Новокузнецькому комбінаті показує, що використання цього сплаву забезпечує підвищення ступеня засвоєння алюмінію з 40% до 60%, збільшує вихід рейок I класу по ударній в'язкості на 10%, зменшує забрудненість сталі на неметалеві включення в 1,5 рази і знижує витрату марганцевмістних сплавів на 0,9 кг / т сталі [10].

Відомий спосіб розкислення рейкової сталі [21], який полягає в тому, що 30-60% необхідної кількості марганцю вводять в піч в сплаві кремній-марганець-алюміній, який містить 1,0-3,5% алюмінію через 13-14 хв, плавку випускають в ківш, і по ходу наповнення ковша вводять решту кількість марганцю і сплав кремній-марганець-алюміній, який містить

1,5-6,8% алюмінію. Причому відношення кількості алюмінію, що вводиться в піч, до кількості алюмінію, що вводиться в ківш, підтримують в межах 0,25-2,2%.

Застосування зазначених комплексних сплавів дозволило знизити угар кремнію і марганцю на 6,75%, та 8,85% відповідно, а також знизити брак стосовно включень і дефектів поверхні.

1.2 Аналіз сучасного стану виробництва феросилікомарганцюалюмінію

Комплексні феросплави типу ФАМС можна отримувати двома способами:

- 1) метод змішування;
- 2) спільне відновлення оксидів марганцю, кремнію та алюмінію вуглецем в рудовідновних печах.

Метод змішування можна віднести до розряду позапічних способів отримання комплексних феросплавів. Суть методу змішування полягає в наступному:

У рудовідновних печах вуглетермічним способом виплавляють стандартну марку феросплаву (феромарганцю, феросилікомарганцю та ін.).

Сплав випускають з печі в ківш, де видаляють залишки пічного шлаку.

Попередньо в інший ківш завантажують вторинний алюміній в чушках, який розплавляють під газовим пальником протягом 1,0 - 1,5 години. Після розплавлення алюмінію ківш виштовхують в розливний проліт і в нього заливають феросплав, виплавлений в рудовідновній печі.

За вищеописаною технологічною схемою феросилікомарганцюалюмінію отримували на Нікопольському заводі феросплавів [10,13]. Отриманий феросилікомарганецьалюміній за хімічним

складом повинен задовольняти вимогам технічних умов ТУ-14-5-155-83, які наведені в таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 - Хімічний склад феросилікомарганцюалюмінію по ТУ-14-5-155-83

Марка	Масова доля елементів, %					
	Si	Mn не менше	Al	C	P	S
				не більше		
ФС18MnA3	17,0-19,9	67,0	2,0-5,0	1,7	0,5	0,02
ФС15MnA3	14,0-16,9	67,0	2,0-5,0	2,5	0,5	0,02

Ступінь витягу алюмінію не перевищує 75%. Крім того, ізоляція алюмінію по висоті злитка досягає 1% абс. і необхідне використання додаткового тепла на розплавлення алюмінію.

У роботах [26-27] запропоновано удосконалити вищеписаний спосіб отримання феросилікомарганцюалюмінію шляхом використання для розплавлення алюмінію, фізичного тепла перегрітого на 170-240° С феросилікомарганцю. Це дозволило підвищити ступінь корисного використання алюмінію на 5-7%. Крім того, в цих роботах запропоновано замінити чушковий вторинний алюміній на сплав АК-19, що містить до 75% алюмінію і 19% кремнію, або ж використовувати суміш дробу вторинного алюмінію і сплаву АК-19, що дозволить підвищити ступінь корисного використання алюмінію до 97% .

У Польщі розроблена технологія отримання комплексних сплавів феросилікомарганцюалюмінію і феромарганцюалюмінію, яка полягає в сплаві феросилікомарганцю і феромарганцю з алюмінієвою стружкою в індукційній печі. Дослідні плавки проводили в печі частотою 2400 Гц, потужністю 150 кВт. Результати плавок свідчать про можливість отримання даних комплексних феросплавів за запропонованим способом [32].

Відомий спосіб отримання розкислювача феросилікомарганцю, що містить 1-6% алюмінію, шляхом одночасної заливки в ківш рідких феросилікомарганцю та алюмінію і продувки розплаву інертним газом через дно ковша. Відзначено, що сплав має велику рівномірність розподілу алюмінію [29].

Для отримання комплексних сплавів на основі марганцю, з метою утилізації та раціонального використання алюмінієвої стружки авторами [39] в лабораторних умовах була отримана партія брикетів. В якості легуючого елемента і пластифікатору брикету застосовувалася алюмінієва стружка при наступному співвідношенні компонентів, % мас .:

- алюмінієва стружка 90-95;
- рідке скло 5-10.

В лабораторних умовах було отримано феросилікомарганцюалюмінію шляхом змішування рідкого феросилікомарганцю та брикетів з алюмінієвої стружки. Хімічний склад отриманого сплаву відповідає ТУ-14-5-155-83 (див. Табл. 1.3). Метод змішування має наступну важливу перевагу. При виробництві феросилікомарганцюалюмінію таким методом потужності рудовідновних печей використовуються з більшою ефективністю. Піч за відомою технологією виплавляє стандартний сплав - феросилікомарганець на базі якого в подальшому можна виробляти широкий сортамент складних комплексних феросплавів, виробництво яких вуглетермічним процесом не завжди представляється можливим.

Однак слід врахувати, що метод змішування має такі недоліки:

1) Застосування вторинного алюмінію (АВ-86 і АВ-88), який містить 85-89% алюмінію і до 13% шкідливих домішок кольорових і рідкісних металів (міді, цинку, свинцю, олова, миш'яку, сурми і ін.). Ці шкідливі домішки практично повністю переходять в комплексний феросплав, а разом з ним потрапляють в сталь. Застосування первинного алюмінію значно збільшує собівартість феросплаву. Слід також зазначити, що застосування замість вторинного алюмінію сплавів типу АК-19 також веде до збільшення

собівартості феросилікомарганцюалюмінію, що пов'язано з високими витратами на виробництво сплавів системи алюміній-кремній.

2) Втрати алюмінію при сплаву досягають 15-35%, що при сучасних цінах на алюміній веде до збільшення собівартості комплексних феросплавів.

3) Необхідність використання додаткового тепла для розплавлення алюмінію.

4) Ізоляція алюмінію по висоті злитка може досягати 1% абс.

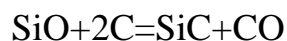
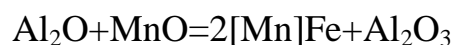
Поліпшити показники виплавки феросилікомарганцюалюмінію методом змішування можна за рахунок удосконалення механізму введення алюмінію в рідкий феросилікомарганець, а також за рахунок впровадження у виробництво нових алюмінієвмісних матеріалів, якими можуть бути відходи алюмінієвого і силумінового виробництв.

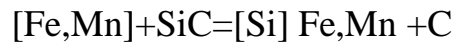
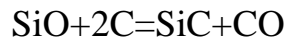
Другим способом отримання комплексних феросплавів, в тому числі і феросилікомарганцюалюмінію, є одностадійна плавка в рудовідновній печі вуглетермічним процесом. Відмінною особливістю цього процесу є відновлення оксидів Al_2O_3 і SiO_2 при низьких температурах, що визначаються температурою плавлення марганцевої руди (концентрату).

Активну хімічну взаємодію марганцевої руди (концентрату) з Al_2O_3 і SiO_2 може призвести до утворення легкоплавких з'єднань, що обумовлює раннє шлакоутворення.

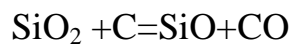
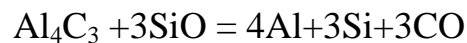
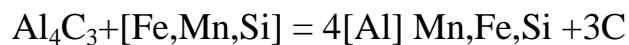
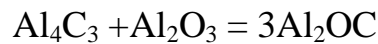
З практики виплавки висококремнистих сплавів відомо, що швидкість процесу плавлення або оплавлення сировинних матеріалів не повинна випереджати швидкість відновних реакцій. В іншому випадку процес відновлення елементів порушується з явним утворенням важковідновних шлаків, як у випадку виплавки сплаву АМС. При електроплавці комплексних сплавів важливу роль відіграє підбір відновників, що володіють підвищеним електроопором, а також глибиною посадки електродів в шихті. Останнє залежить від температури плавлення і електроопору шару шихти, з якого головним являється електроопір відновника [154, 155].

Механізм спільного відновлення оксидів марганцю, кремнію та алюмінію при виробництві сплаву АМС по Н.В.Толстогузову [40] можна зобразити у вигляді схеми, представленої на схемі 1.1. На підставі проведених досліджень у ванні промислової печі виділені такі зони: I - активного сходу шихти; II - уповільненого сходу шихти (зони I і II утворюють шар пухкої шихти); III - плавлення шихтових матеріалів (зона утворення оксидного розплаву); IV - активного протікання реакцій; V - металокарбідні тиглі; VI - накопичення утвореного сплаву; VII - «буферний» шар оксидного розплаву на поду. Проби, відібрані з зонах I і II, являють собою конгломерат шматочків руди і вугілля, зцементованих плівкою чорно-бурого розплаву, кількість якого зростає в міру наближення до нижніх горизонтів. У розплаві вже міститься значна кількість дрібних корольків сріблястого металу. Проби зони III є окисний розплав з великою кількістю великих корольків металу, включень вугілля і псевдоморфоз SiC по вугіллю. У зоні IV різко зростає кількість корольків металу. Деякі проби розплаву видають сильний запах карбіду і розсипаються в порошок на повітрі.





1520 ° C IV зона



1870 ° C

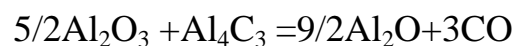
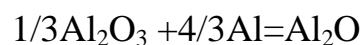


Рисунок 1.1 - Схема відновних процесів у ванні рудовідновної печі при виплавці сплаву АМС по Н.В.Толстогузову [40].

Зона V є стінкою тигля, що складається з карборундового скла, змоченого металом і оксидним розплавом.

Таким чином, можна констатувати, що механізм спільного відновлення марганцю, кремнію та алюмінію є досить складним і що найважливішу роль у відновленні алюмінію і кремнію грають процеси газифікації Al_2O_3 і SiO_2 в нижніх горизонтах печі. В результаті цих процесів утворюються нижчі окисли алюмінію і кремнію, які значно інтенсифікують процеси відновлення елементів шихти в верхніх горизонтах, де температури ще низькі для того, щоб повною мірою розвивались вуглетермічні реакції.

Подібний механізм відновлення в системі Mn-Si-O-C наведено в роботі [21]. Результати проведених авторами дослідів показали, що метал є напівпродуктом, що утворюється при диспропорціонуванні метастабільних нестехіометричних кисневих, сірчистих і карбідних субз'єднань марганцю і кремнію. Зафіксовано ступінчастий характер цього процесу. Металева фаза може бути отримана на різних ступенях термічної дисоціації:

- I етап – субоксидний (800-1200°C);
- II етап – субоксикарбідний (1300°C);
- III етап – субкарбідний (1400-1500°C).

При проведенні ступеневого випалу, метал більш низькотемпературної ступені є базою відтворення металу наступної ступені, так як будучи напівпродуктом, при підвищенні температури він вступає у взаємодію з навколишніми його продуктами реакції диспропорціонування і переходить знову в субз'єднання.

При дослідженні кінетики спільного відновлення суміші MnO-SiO_2 - Al_2O_3 графітом, при різних температурах, авторами роботи [35] було відзначено, що у всіх випадках відновлення оксидів починається одночасно.

При цьому швидкість відновлення MnO випереджає такову для SiO_2 і Al_2O_3 .

Зокрема при температурах більш 1600 ° C на певній ділянці кінетичної кривої, відбувається істотне уповільнення швидкості відновлення SiO_2 , і

ефект тим наочніше, чим багатша шихта MnO і нижче температура процесу. Автори припускають, що поряд з вуглетермічним процесом, при досліджуваних температурах, здійснюється і силікотермічний процес і чим більше в суміші MnO , тим більше кремнію утвореного сплаву витрачається на його відновлення. Вище $1600\text{ }^{\circ}C$ участь кремнію в сумарному процесі зводиться до мінімуму, так як відбувається зниження його відновної здатності і збільшення ролі вуглецю як відновника. Кінетичні криві відновлення Al_2O_3 з шихти $MnO-SiO_2-Al_2O_3$ характеризується максимумом. Такий хід кривих дає можливість припустити, що на ряду з силікотермічним процесом, здійснюється (при досягненні певної активності алюмінію в сплаві) і алюмінотермічний процес.

Порівняння отриманих результатів для двокомпонентної шихти [29] вказує на більш високі кінцеві показники відновлення марганцю і кремнію.

Для того щоб створити можливість для відновлення алюмінію при виплавці феросилікомарганцю очевидно що необхідно вести процес під високо глиноземистими шлаками, а отже мати і підвищений вміст глинозему в шихті. За даними [30] поліпшення цілого ряду показників виплавки феросилікомарганцю очікується при веденні процесу на шлаках:

- волластонітових з основністю $CaO / SiO_2 = 0,6-1,0$ при обмеженому (до 8%) вмісті Al_2O_3 , що реалізується в поточній технології при електротермії високоякісної марганцевої сировини;

- анортітових ($CaO / SiO_2 = 0,4-0,6$ і Al_2O_3 / CaO більше 1,0), тобто з підвищеним до 27% вмістом глинозему в кінцевих шлаках.

З метою вивчення впливу глинозему на активність MnO була розрахована активність глинозему в системі $MnO-SiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3$ при різних вмістах глинозему [28]. Результати розрахунків свідчать про те, що при збільшенні вмісту Al_2O_3 в шихті феросилікомарганцю активність MnO підвищується, що може привести до поліпшення техніко-економічних показників процесу плавки.

В роботі [25] були досліджені деякі фізикохімічні властивості різних складів шихти феросилікомарганцю, в залежності від вмісту в них глинозему (2,5; 5,0; 7,5 і 10% від загальної суми оксидів шихти) - питомий електроопір і усадка при розм'якшенні, в'язкість і питома електропровідність шлакових розплавів, що утворюються при виплавці феросилікомарганцю з моменту їх формування і до кінцевих складів, ступені відновлення марганцю і кремнію при температурах 1500 °С і 1600 °С. Результати проведених досліджень показали, що оптимальною є шихта з вмістом 7-8% глинозему, що дозволяє отримувати кінцеві шлаки з вмістом 28-32% Al_2O_3 і 28-32% CaO .

Для виробництва феросилікомарганцюлюмінія в роботах [26,27] запропоновано додавати в шихту боксит (Al_2O_3 - 38,5%; SiO_2 - 20,3%; Fe_2O_3 - 16,05%). При цьому витяг марганцю становить близько 80%, а вміст алюмінію в сплаві знаходиться на рівні 1,5%. Автори [39] пропонують при виплавці феросилікомарганцю замінити частину коксика термообробленим ткібульським вугіллям (технічний аналіз: $C_{ТВ}$ = 42,6%, зола = 52,0%, летючі = 4,5%, сірка = 0,9%. Вміст Al_2O_3 в золі 28,6%). Ступінь вилучення марганцю в середньому становить 85%. Вміст алюмінію складає в середньому 2,0%.

Так само відомо [29], що позитивні результати дає подшіхтовка шлаку виробництва вторинного алюмінію (68-75% Al_2O_3 і 13-18% SiO_2). При цьому можливо отримати феросилікомарганець з вмістом понад 2% алюмінію без погіршення основних техніко-економічних показників. Доведено ефективність використання шлаків виробництва силікоалюмінія як комплексного флюсу-відновника при виплавці висококремнистого феросилікомарганцю [38].

Як видно, виробництво феросилікомарганцюалюмінію вуглетермічним способом має такі переваги:

- 1) Є можливість використання різних і відносно недорогих глиноземновмістних матеріалів (різних бокситів, різних марок кам'яновугільних і високозольного вугілля). Це є більш вигідним в порівнянні з використанням дорогого металевого алюмінію.

2) Не потрібно додаткової витрати тепла на розплавлення металевого алюмінію. Крім того, при використанні деяких глиноземновмістних матеріалів (вугілля і шлаків алюмінієвого виробництва) спостерігається деяке зниження витрати коксу і електроенергії.

Але слід зазначити також і недолік вуглетермічного виробництва феросилікомарганцюалюмінію. При вуглетермічному виробництві феросилікомарганцюалюмінію з технологічної точки зору дещо складно підтримувати нормальний хід печі, так як незначна зміна концентрації глинозему в шихті призводить до утворення тугоплавких шлаків, що значно ускладнює процес плавки.

1.3 Виробництво металевого марганцю на базі ВАТ «ЗФЗ»

Металевий марганець. Марганець технічної чистоти (95-99,8% Mn), так званий відповідно до нормативної документації (ГОСТ 6008-90) металевим, отримують електролітичним і електросилікотермічним способами. У деяких країнах металевий марганець отримують алюмотермічним методом і в даний час. Вимоги до хімічного складу металевого марганцю наведені в табл. 1.4. Марганець марок МР00, МР00 і МР0 отримують електролітичним методом, а МР1, МР2 і МР1С електросилікотермічним.

Таблиця 1.4 - Хімічний склад металевого марганцю (по ГОСТ 6008-90)

Марка	Спосіб виробництва	Mn не менше	C	Si	P	S
			не більше			
Мн 998	електролітичний	99,8	0,04	-	0,003	0,003
Мн 997		99,7	0,06	-	0,05	0,10
Мн 965	електротермічний	96,5	0,10	0,8	0,05	0,05
Мн 95		95,0	0,20	1,8	0,07	0,05

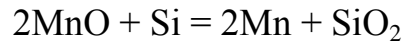
Електролітичний марганець, характеризується нижчим, вмістом домішок, використовується для виплавки в індукційних печах на основі марганцю сплаву 75ГНД ($\leq 0,05\%$ С; $\leq 0,012\%$ Si; $\leq 0,8\%$ Fe; $\leq 0,03\%$ P; 14-16% Ni; 9,5-11% С). Потреба в металевому марганці постійно зростає в зв'язку з ростом виробництва легованих сталей [17].

Технологія металевого марганцю електротермічним способом. Силікотермічні процеси виробництва марганцевих феросплавів засновані на реакції відновлення MnO кремнієм. Для забезпечення необхідного складу по вмісту фосфору, заліза та інших домішок марганцеві концентрати піддають дефосфорації. Промислово освоєним є електрометалургійний метод дефосфорації марганцевих концентратів, при якому поряд з фосфором і залізом видаляються в попутний метал легковідновлювані елементи (Ni, Si, Z і ін.). Продуктом електроплавки є високомарганцевий малофосфористий шлак, який потім використовують в якості марганцевмісного компонента шихти. Технологія металевого марганцю включає три стадії (рис 1.1):

- I - отримання передільного малофосфористого марганцевого шлаку;
- II - виплавка передільного силікомарганцю;
- III - отримання металевого марганцю.

Особливість трьохстадійної технології отримання марганцю полягає в порівняно низькому наскрізному корисному використуванні марганцю, що не перевищує 50-52% від заданого, що є головною причиною високої питомої витрати електроенергії, шихтових матеріалів і порівняно високою собівартістю марганцю. Низький витяг марганцю з концентратів в товарний метал пояснюється великими втратами марганцю з відвальними шлаками, в основному на III стадії процесу. Вміст оксиду марганцю MnO в відвальному шлаку (в перерахунку на марганець) становить 14-16%, чим і пояснюється той факт, що перехід марганцю в товарний метал на III стадії не перевищує 60-63%.

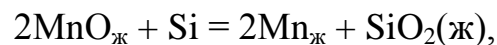
Термодинаміка процесу. Оскільки склад продуктів плавки металевого марганцю визначаються рівноважними концентраціями, нижче наведені результати експериментальних досліджень процесів відновлення MnO кремнієм. При взаємодії чистих компонентів по реакції:



залежність зміни енергії Гіббса від температури має вигляд:

$$\Delta G_T^\circ = -103120 + 35,44T, \text{ Дж / моль.}$$

В результаті термодинамічних розрахунків для реакції



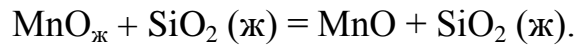
що враховує взаємодію компонентів в металевій фазі при утворенні 1% - го розчину кремнію в марганці, отримано такий вираз зміни енергії Гіббса:

$$\Delta G_T^\circ = -98680 + 111,94T + 13,55T \lg T - 19,85 \cdot 10^{-3} T^{-2}.$$

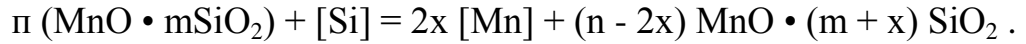
Апроксимування цієї залежності, прямолінійною для інтервалу 1200-1700 ° C, дає

$$\Delta G_T^\circ = -47\,000 + 91,45T.$$

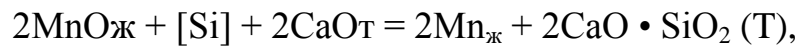
Оскільки силікотермічне отримання марганцю засновано на відновленні марганцю малофосфористого шлаку (60-62% MnO, 26-27% SiO₂) кремнієм передільного силікомарганцю (28% Si), в термодинамічних розрахунках слід враховувати теплоту змішування оксидів в шлаку по реакції:



Відновлення MnO кремнієм можна уявити слідуючим рівнянням:



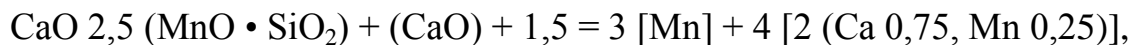
Введення оксиду кальцію покращує термодинамічні умови протікання процесу, зрушуючи його в сторону більш повного вилучення марганцю і виходу металу. Для реакції:



$$\Delta G^\circ = 18480 + 86,47T.$$

$$1500-1600^\circ \text{C}$$

Добавка CaO в систему MnO-SiO₂ збільшує парниковий ефект реакції відновлення MnO кремнієм. Термодинамічні дослідження і експериментальне вивчення реакції відновлення MnO кремнієм в присутності



яка є основною при електросилікотермічному отриманні металевого марганцю, показали, що, якщо забезпечується необхідний стандартом вміст кремнію в металі не більше 0,8-1,8%, рівноважна концентрація MnO знаходиться на рівні 15-17% при основності шлаку

$$(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2) = 1,5 \div 1,6 \text{ і}$$

кратності 3,6- 3,8. Це є однією з головних причин великих втрат марганцю електросилікотермічним способом [18].

Виробництво малофосфористого марганцевого шлаку. За хімічним складом малофосфористий марганцевий шлак повинен відповідати вимогам СТП-144-513-82., Табл. 1.5. Нижче приведено вміст марганцю і фосфору в малофосфористому марганцевому шлаку (СТП 144-5.13-82), ЗФЗ.

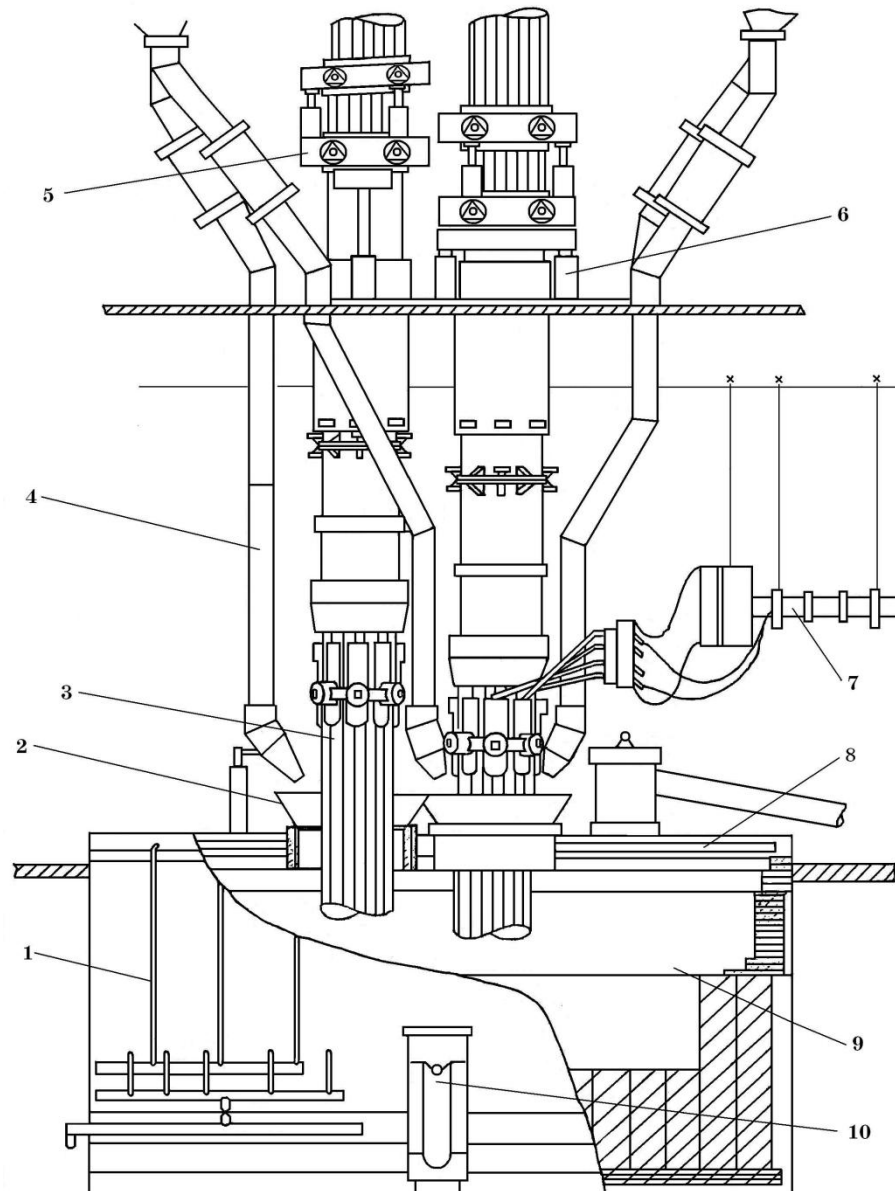
Таблиця 1.5 - Вміст марганцю і фосфору в малофосфористому марганцевому шлаку (СТП 144-5.13-82), ЗФЗ.

Марка	ШМП-45В	ШМП-45-1	ШМП-43
Масова доля %			
Мn не більше	45	45	43
Р не більше	0,01	0,017	0,017

Фактичний хімічний склад плавки указаний в табл. 2.4. Отримують його вуглецевідною плавкою з дачею в шихту невеликої кількості коксу, що забезпечує тільки перехід в попутній метал заліза, фосфору і ~ 10% марганцю. Шлак отримують періодичним процесом в печах потужністю 5000 кВ • А з магнезитовою футеровкою (рис. 1.2).

Таблиця 1.6 - Фактичний хімічний склад малофосфористого марганцевого шлака.

№ плавки	Mn	P	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	S	TiO ₂	C
1	45,8	0,008	27,1	5,5	2,6	3,2	0,24	0,29	0,15	0,07
2	45,5	0,013	26,5	4,7	3,4	2,9	0,28	0,34	0,16	0,07
3	46,2	0,017	26,6	6,9	2,0	3,0	0,17	0,32	0,16	0,09



1 – кожух вани печі; 2 - завантажувальна воронка для подачі шихти у ванну печі; 3 - безперервні електроди, які самообпалювальні; 4 - труботічки для подачі шихти у воронку; 5 - система утримання і перепускання електродів; 6 - гідроциліндри для переміщення електродів; 7 - пакети короткої мережі електроживлення печі від пічного трансформатора; 8 - зведення печі; 9 - ванна печі; 10 - льотка і випускний жолоб

Рисунок 1.1 - Рудовідновна електропіч потужністю 5 МВ • А для отримання малофосфористого марганцевого шлаку металевого марганцю.

В кінці періоду завантаження шихти включають піч; напруга на електродах 160В, через 40-60 хвилин трансформатор перемикають на напругу 142,5В, а приблизно за 30 хвилин до закінчення плавки ванну прогрівають при напрузі 127,5В. Тривалість плавки масою 10 тонн становить 3 год. На плавку витрачається 12,5-13 т марганцеворудного концентрату, 0,85-1 т коксика, 1,7-2,7 т відходів коксохімічних заводів, 1 т відвального шлаку товарного силікомарганцю (15-17% Mn; 46-48 % SiO₂). Як рудної сировини для виплавки шлаку використовують марганцеві концентрати в основному Нікопольського місце народження.

Вимога високого вмісту SiO₂ в шлаку обумовлюється необхідністю присадки кремнійвмісних компонентів (кварциту, піску, відвального шлаку, товарного силікомарганцю і ін.) для отримання шлаку з низькою в'язкістю. Як видно з діаграми стану системи MnO-SiO₂, найменшу температуру плавлення мають суміші з 30-35% SiO₂. Установлено, що з урахуванням в концентратах інших оксидів вміст SiO₂ в шлаку повинно складати 27-29%.

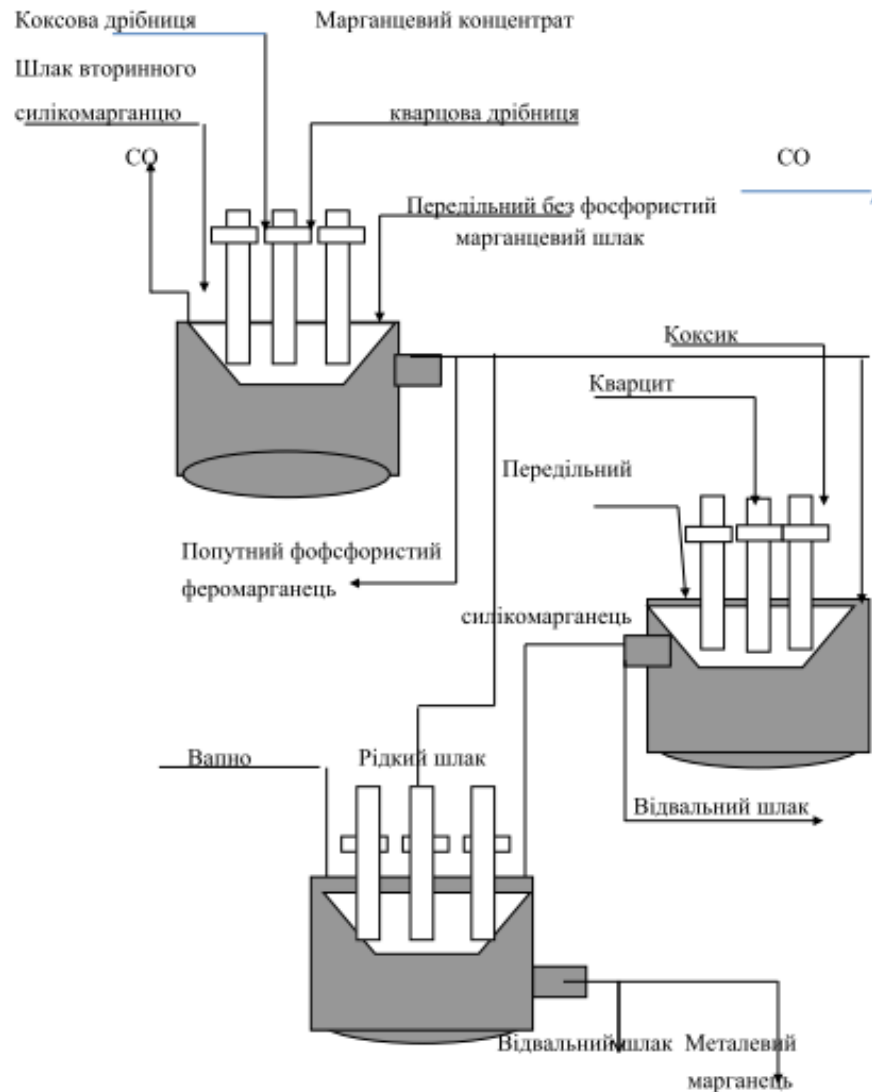


Рисунок 1.2 - Технологічна схема отримання металевого марганцю електросилікотермічним методом (ЗФЗ).

Для більш повного видалення фосфору, крім оптимальної шихтовки матеріалів, необхідно строго витримувати температурний режим шляхом заданого знімання електроенергії на завалку. При виплавці малофосфористого шлаку корисне використання марганцю становить близько 90%. Приблизно 5% Mn переходить в попутний сплав і така ж кількість його втрачається з газами, що відходять.

Отриманий попутний високофосфористий феромарганець має наступний склад, %: Mn 35-55; SiO₂ 27-47; P 4-4,5; C 3,5-5,1. Цей

метал поставляється доменним цехам для отримання спеціальних ливарних чавунів, а також в сталеплавильні цеха для виплавки сталей з підвищеним вмістом фосфору для кращої оброблюваності [42].

Для виплавки марганцю МР1 необхідно застосовувати шлак марки ШМП-45В з вмістом фосфору $<0,010\%$, вихід якого становить 30% і не є стабільним. Хоча малофосфористий шлак, здавалося б, має низький вміст фосфору, але в загальному балансі фосфору при виплавці металевого марганцю з ним вноситься $\sim 45\% P$, приблизно така ж кількість надходить з передільним силікомарганцем, а інше - з вапном. Для отримання стабільного більш низького вмісту фосфору в передільному шлаку необхідні подальші нові дослідження і впровадження більш ефективної технології дефосфорації марганцевих концентратів. Теоретично обгрунтовано та показано, що при виплавці бесфосфористого шлаку виконується закон Нернста-Шилова про розподіл фосфору між шлаком та попутним металом: $L_p = (\% P)_{ш} / [\% P]_m = 0,002-0,004$. З цього виразу випливає, що для зниження вмісту фосфору в передільному шлаку необхідно зменшувати концентрацію фосфору в попутному металі. Це можна досягти присаджуванням в вану залізного брухту або перевідновлення марганцю з шлаку. Для досягнення фосфору в шлаку до $0,01\%$ досить знизити фосфор в попутному металі до $1,5-1,7\%$. Дослідні плавки в печі $5\text{ МВ} \cdot \text{А}$ показали, що при введенні в піч 30 кг на 1 т ШМП-45В металобрухту забезпечуються умови стабільно низького вмісту фосфору в передільного шлаку $0,008-0,010\%$. При цьому покращуються майже всі показники по питомій витраті шихтових матеріалів і електроенергії. Однак збільшився і вихід попутного металу з 40 до 70 кг на 1 т шлаку, що вимагає двох випусків попутного металу на добу (замість одного за чинною технологією).

Виплавка передільного силікомарганцю. Передільний силікомарганець отримують в феросплавних печах шляхом спільного відновлення марганцю і кремнію з шихти, що складається з передільного малофосфористого марганцевого шлаку, кварциту і коксикю. Силікомарганець виплавляють в

печах потужністю 5 і 16,5 МВ·А безперервним процесом. Шихту в піч завантажують протягом її сходу, не допускаючи проплавлення і підтримуючи конуса навколо електродів. Нормальний хід печі характеризується стійкою посадкою електродів в шихті і рівномірним випуском металу і шлаку з печі. Для отримання силікомарганцю з низьким вмістом заліза при плавці в печах 5 МВ·А використовують графітові електроди (ГОСТ 4426-80) діаметром 450 мм. У сплав переходить 83,7% Mn і - 60% Si. За розрахунком шихти склад навішування повинен бути таким: 800кг малофосфористого шлаку, 270-280 кг кварциту, 340-360 кг коксиду.

Таблиця 1.7 - Хімічний склад,%, передільного силікомарганцю

Марка силікомарганцю	Масова доля, %			
	Si, не більше	C	P, не більше	Fe
СМнП-В	28	0,05	0,050	2,0
СМнП-1	28	0,07	0,050	2,3
СМнП-2	27	0,15	0,070	2,8

Таблиця 1.8 - Хімічний склад,%, відвального шлаку передільного силікомарганцю

W печи, кВт·А	Mn	CaO	MgO	O ₂	Al ₂ O ₃	FeO	P	S	TiO ₂	C
5000	8,6	18,8	10,0	46,8	9,9	0,40	0,002	1,7	0,15	1,6
10500	6,9	21,0	7,4	45,2	11,0	0,24	0,004	1,5	0,18	1,7
16500	7,6	22,1	12,1	47,3	10,6	0,38	0,003	1,6	0,17	1,8

Сплав випускають шість разів на зміну по три випуски в один і той же ківш. Тривалість випуску до 15 хв. Витримка рідкого силікомарганцю в ковші перед розливанням протягом 15-20 хв знижує вміст вуглецю в результаті спливання його у вигляді карбїду кремнію. Рідкий силікомарганець піддають грануляції в воді або після охолодження дроблять до фракції <40 мм. Вміст вуглецю в сплаві становить 0,08-0,1% при концентрації Si 27-29%. Хімічний склад відвального шлаку наведено в табл. 1.8. Кратність шлаку становить 0,8-1 [18].

Виплавка металевого марганцю. Плавку ведуть використанням рідкого малофосфористого марганцевого шлаку в відкритих нахилиючихся феросплавних печах потужністю 5000 кВ•А. Вану печі футерують магнезитовою цеглою. Як флюс застосовують вапно, %: CaO 93,2; SiO₂ 0,3-0,5; FeO 0,04; Al₂O₃ 0,1; MgO 0,5; S 0,03; P 0,005. Відновлювачем є передільний подрібнений (гранульований) силікомарганець. При розрахунку шихти враховують досягнутий розподіл елементів між продуктами плавки (табл. 1.9).

Умовно плавку ділять на наступні періоди: заправка, завантаження силікомарганцю на подину (1/3 від загального навішування на плавку), заливка рідкого шлаку, завантаження вапна, розплавлення шихти, завантаження силікомарганцю (2/3 навішування), повне розплавлення і продування металу в печі повітрям для доведення його по кремнію.

Загальна тривалість плавки ~ 3 год. Розплавлення шихти ведеться при напрузі 320-265 В, відновний період - 276-256 В і період прогріву розплаву перед випуском -254-230 В. Знімання електроенергії на плавку ведеться з розрахунку 1000-1200 кВт-год на 1т залитого малофосфористого шлаку. Зазвичай маса малофосфористого рідкого шлаку на плавку становить 9,5-10, т.

Таблиця 1.9 - Розподіл елементів між продуктами плавки металевого марганцю

Шихтовий компонент	Елемент	Перехід елемента в, %		
		метал	улетіло	шлак
Малофосфористий шлак	Mn	46,5	45	8,5
Силікомарганець	Mn	100	-	-
Малофосфористий шлак	Fe	90,0	10	-
Силікомарганець	Fe	100	-	-
Шихта	P	60,0	30	10,0

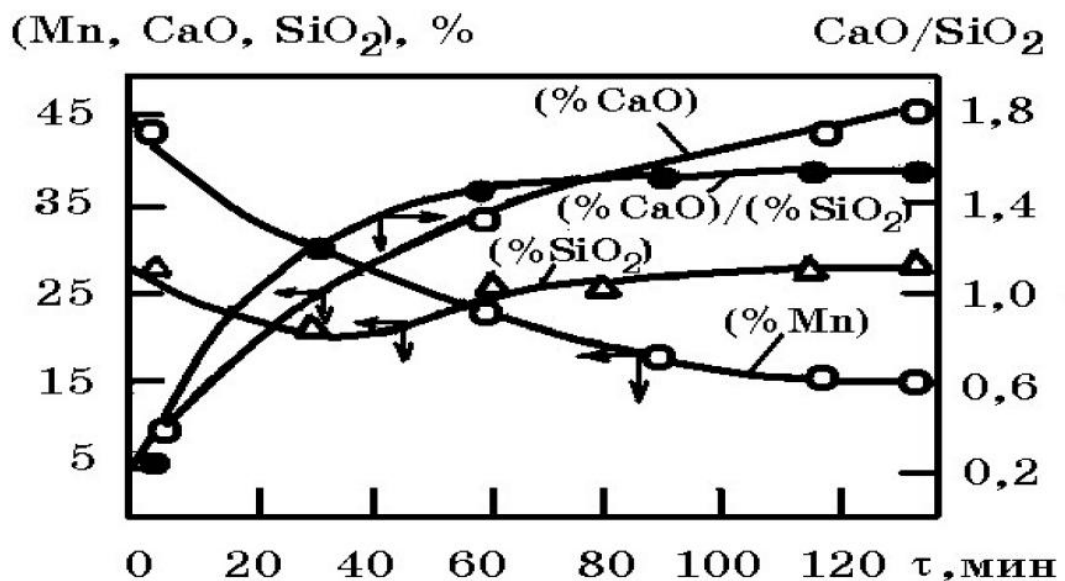


Рисунок 1.3 - Зміна хімічного складу шлаку по ходу плавки металевого марганцю.

Динаміка зміни хімічного складу шлаку при виплавці металевого марганцю наведена на рис. 1.3. Одержаний металевий марганець за вмістом регламентованих елементів задовольняє вимогам ГОСТ 6008-90. Фактичний хімічний склад дослідних плавок металевого марганцю вказаний в табл. 1.10.

Таблиця 1.10 - Хімічний склад, % металевого марганцю

Плавка	Mn	C	Si	Fe	Al	Ca	Mg	P	S
1	96,3	0,12	1,2	1,9	0,054	0,03	0,009	0,05	0,02
2	96,6	0,13	1,4	2,0	0,08	0,04	0,012	0,05	0,012
3	90,0	0,14	1,2	2,1	0,09	0,04	0,012	0,06	0,015
4	96,1	0,13	1,0	2,1	0,09	0,04	0,013	0,05	0,015

Таблиця 1.11 - Хімічний склад,%, відвального шлаку металевого марганцю

Плавка	Mn	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	P	C	S
1	13,7	29,0	45,4	3,3	3,5	0,20	0,003	0,23	0,34
2	15,6	28,9	44,2	3,1	1,8	0,18	0,003	0,12	0,08
3	14,6	27,9	44,4	3,0	2,1	0,15	0,005	0,17	0,15
4	14,5	28,5	44,0	3,6	2,1	0,14	0,003	0,14	0,12

Близький рівноважному відвальний шлак металевого марганцю має склад, наведений у табл. 1.11. Кратність шлаку досягає 3,6-4,0, в залежності від марки виплавляемого металевого марганцю. Більш якісний по Si, P і C марганець марки Mpl можна отримати за умови великих матеріальних витрат, а отже при більш низьких економічних показниках [26].

Застосування відходів доломіту високотемпературного випалу при виплавці металевого марганцю. Однією з особливостей виробництва металевого марганцю електрометалургійним способом є порівняно низьке використання марганцю, яке пояснюється великими втратами його на стадії отримання власне металевого марганцю (через витяг Mn - 62-63%) з відвальних шлаком (кратність шлаку 3,5-3,6) .

Високоосновний відвальний шлак металевого марганцю знаходиться в рівновазі з металевим розплавом і характеризується підвищеними втратами

вмісту марганцю (14-17% Mn). Підвищене вилучення марганцю при порушеній рівновазі основної реакції отримання металевого марганцю можливо лише при зниженні втрат марганцю з відвальних шлаком, т. б. кратності шлаку.



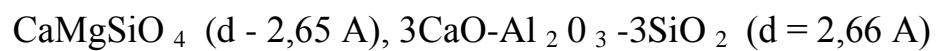
Підвищення вмісту MgO в шлаку приводить до зниження окису кальцію на поверхні кусків вапна, забезпечуючи тим самим високу швидкість розчинення вапна, так як процес розчинення проходить не в системі CaO- SiO₂, а в системі CaO- MgO- SiO₂. Проводилися дослідження впливу різних видів вапна на показники виплавки металевого марганцю, але зниження вмісту марганцю в відвальному шлаку не отримали. Використання відходів в дослідних плавках металевого марганцю дозволило знизити витрату вапна в 2 рази і отримати металевий марганець, відповідний ГОСТу.

В ході дослідження був отриманий стабілізований відвальний шлак з наступним хімічним складом, %: 27,8 - 30,2 SiO₂; 40,4-42,7 CaO; 3,8 Al₂O₃; 5,6 MgO; 11-12 Mn; 0,3 FeO; 0,003 P - і розглянута його мікроструктура [5].

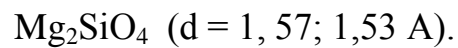
Основною системою подібних шлаків є система CaO- SiO₂, що володіє поліморфним перетворенням β (CaOSiO₂) - γ (Ca₂SiO₄), супроводжуючих збільшенням обсягу кристалічної решітки і, отже, викликає розпад шлаку в тонкий-дисперсний порошок. При вирішенні питання прискорення процесу плавлення, стійкості футеровки і економії вапна, відходи доломіту високотемпературного випалу (MgO) можуть бути одним з стабілізаторів високоосновних шлаків, так як стабілізуючий вплив на гексагональну α-форму Ca₂SiO₄ надає Mg. При цьому відбувається характерне для цього шлакового мінералу заміщення частини CaO + MgO і утворення твердих розчинів монтічелліта (CaMgSiO₄) і форстеріта (MgSiO₄). Проведений рентгеноспектральний аналіз стабілізованого шлаку на Мікрозонді MS-46 який показав, що окисли марганцю, алюмінію, магнію розподілені на

кордонах зерен двукальцієвого силікату. Вміст марганцю на кордонах зерен двукальцієвого силікату може бути інтерпретовано і як сульфід марганцю в склі [35]. З метою визначення фазового складу шлаку проведено і рентгеноструктурний аналіз відвального шлаку. Рентгенометричні характеристики визначалися на установці УРС-50 мм в Fe-випромінюванні, швидкість зйомки зразка 1° в хвилину.

Результати дослідження наведені в таблиці 1.11. З даних таблиці випливає, що основним компонентом відвального шлаку є



і в менших кількостях –



Отже, проведені дослідження встановили наявність твердих розчинів монтічелліта (CaMgSiO_4) і форстериту (Mg_2SiO_4) в відвальних шлаках металевго марганцю, отриманого при використанні відходів доломіту.

Застосування отриманого стабілізованого відвального шлаку в сталеплавильному виробництві дозволить економити вапно, марганцевмісні феросплави і легше вирішувати питання присадки, що визначить доцільність отримання шлаку.

Таблиця 1.12 - Рентгенометричні характеристики відвального шлака металевго марганцю

Θ	20,82	21,38	22,58	23,05	25,81	26,30	30,32	38,10	39,22
$I_{\text{отн}}$	57	100	13	11	14	35	14	22	18
d, \AA	2,73	2,65	2,52	2,47	2,22	2,17	1,92	1,57	1,53

Таким чином, заміна частини вапна відходами доломіту високотемпературного випалу при виплавці металевого марганцю дозволить поліпшити техніко-економічні показники процесу і вирішити проблему стабілізації високоосновних шлаків, що є одним з питань вирішення безвідходної технології виплавки металевого марганцю з використанням відвального шлаку при виплавці сталі [41].

Висновки до розділу 1

1. Представлено аналіз використання комплексних феросплавів для розкислення та доводки сталей.

2. Розглянуто стан процесу виробництва феросилікомарганцюалюмінію. Запропоновано технологічні схеми виробництва феросилікомарганцюалюмінію на основі техногенних відходів та представлено їх аналіз.

РОЗДІЛ 2 ШЛЯХИ ВИКОРИСТАННЯ ВТОРИННИХ МАТЕРІАЛІВ У ВИРОБНИЦТВІ КОМПЛЕКСНИХ ФЕРОСПЛАВІВ

2.1 Основні шляхи стабілізації і утилізації відвального шлаку

2.1.1 Поліморфні перетворення мінералів

Перехід мінералів, залягаючих руд і шлаків, з однієї модифікації (форми структури) в іншу, називають поліморфним перетворенням, а явище поліморфізмом.

Поліморфні переходи являють собою фазові переходи, які можуть бути 1 і 11 роду. При фазових переходах 1 роду кристалічна структура, як і термодинамічні функції (ентропія, ентальпія, енергія Гіббса), змінюються стрибкоподібно. Для фазового переходу 1 роду характерний процес зародкоутворення, а також температурний гістерезис, тобто розбіжність температури фазового переходу при нагріванні і охолодженні. Кристалізація металів, сплавів, шлаків є типовим прикладом переходу 1 роду. При фазовому переході 11 роду кристалічна структура змінюється безперервно.

Скачок відчують не самі термодинамічні функції, а їх похідні (наприклад, теплоємність, стисливість і ін.), температурний гістерезис при фазовому переході 11 роду відсутні. Поліморфні перетворення можуть бути монотропними (протікають тільки в одному напрямку) і енантітропними (що йдуть в протилежних напрямках). Структура поліморфних фаз (мінералів) може відрізнитись координаційним числом і поворотом або перетворенням структурних елементів. У деяких випадках структури розрізняються валентними кутами [45].

2.1.2 Поліморфізм ортосіліката кальцію

Структура ортосіліката кальція. В системі CaO-SiO₂ утворюються чотири силікати: CaO • SiO₂, 3CaO • 2SiO₂, 2CaO • SiO₂, 3CaO • SiO₂.

Формули силікатів можна зображувати трьома способами:

1) у вигляді складаються оксидів в послідовності наростання валентності катіонів (K₂ • Al₂O₃ • 6SiO₂; Al₂O₃ • SiO₂);

2) послідовне розташування катіонів одно-, дво- і тривалентних металів, потім Si і O (KAlSi₃O₈; AlSiO₅);

3) виділенням характерних для решітки кремнійкисневих і алюмініокремнійкисневих груп (комплексів, радикалів) (K, Na) [AlSi₃O₈].

Поліморфізм ортосіліката кальцію (2CaO • SiO₂ або Ca₂SiO₂ або C₂S), який є обов'язковою фазою високоосновних шлаків силікотермічного способу виплавки феросплавів (металевого марганцю, ферохрому і ін.), а також офлюсованного марганцевого агломерату для отримання феромарганцю. Внаслідок поліморфізму 2CaO • SiO₂ агломерат і особливо відвальні шлаки схильні до розсипання при охолодженні і зберіганні. З цієї причини розсипаються, також високоосновні розкисленні шлаки електроплавки сталі, портландцемент та інші види матеріалів, що містять ортосілікат кальцію. Завдяки вивченню кристаллохімічної будови Ca₂SiO₂ знайдені способи його стабілізації. Однак в кожному конкретному випадку необхідний пошук найбільш придатних добавок, що стабілізують ортосілікат кальцію, тому нижче більш детально будуть розглянуті питання причин поліморфізму 2CaO • SiO₂ з урахуванням останніх результатів дослідження кристаллохімічних перетворень.

Причиною поліморфізму Ca₂SiO₄ є просторове перерозподілення плотноупакованих іонів кисню внаслідок зміни поляризації іонів під впливом температур. Аніон в Ca₂SiO₄ представлений тетраедром SiO₄. У силікатних структурах, що містять тетраедри SiO₄, відстань Si - Si для сусідніх, пов'язаних спільними вершинами, тетраедрів знаходять в дуже

вузькому інтервалі 0,30 - 0,31 нм і приймається постійним. Для силікатів мостового зв'язку Si - O завжди менше немостових і змінюються в більш вузьких межах. Співвідношення, що зв'язує середню міжатомну тетраедричну, відстань Si - O (l) з відстанню Si - Si (d) і кутом Si -O - Si (θ) має вигляд $l = d/2 \operatorname{cosec} \theta/2 = d/(2 \sin \theta/2)$.

Незважаючи на численні дослідження кристалохімії ортосиліката кальцію, його поліморфних перетворень, але ряд принципових питань структури $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, температур перетворень механізму фазових переходів продовжують залишатися дискусійними. Перш за все не було вирішено питання про кількість модифікацій $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Вважалося, що ортосилікат може існувати в шести структурних формах α , αH , αL , βH , βL і γ , а фазові переходи при охолодженні відбуваються при наступних температурах:

$$\alpha \quad 1120^\circ\text{C} \quad \alpha\text{H} \quad 860^\circ\text{C} \quad \alpha\text{L} \quad 670^\circ\text{C} \quad \beta\text{H} \quad 405^\circ\text{C} \quad \beta\text{L} \quad \gamma$$

Результати нових досліджень показують, що ортосилікат кальцію має тільки п'ять модифікацій α , αH , αL , β і γ . Дослідники приділяють особливу увагу вивченню кристалохімічних перетворень αL , β і γ , оскільки утворення γ -фази супроводжується збільшенням обсягу на $\sim 12\%$, що призводить до розсіпання ортосиліката і його продуктів (агломерату, шлаку, портландцементу і ін.). Структура високотемпературних модифікацій α - Ca_2SiO_4 являє собою ряд шарів, які передуються, і один з яких - Ca-каркас, який зберігає код початкового CaO, а інший - зміщена сітка октаедрів і тетраедрів.

Перехід α - Ca_2SiO_4 αH - Ca_2SiO_4 пов'язаний з деформацією стрічки з Ca-поліедрів, що призводять до зменшення координаційного числа поліедрів до 8, і перевертанням одного з SiO_4 - тетраедрів змішаної колони. Структурна трансформація αL - Ca_2SiO_4 β - Ca_2SiO_4 , хоча і не призводить до порушення основного архітектурного мотиву, але викликає подальшу деформацію поліедрів, при якій координаційне число зменшується до 6-7. У разі

перетворення β - Ca_2SiO_4 γ - Ca_2SiO_4 також не спостерігається помітної перебудови Ca-каркас (координаційне число зменшується до 6), але перетворення β - Ca_2SiO_4 γ - Ca_2SiO_4 також не спостерігається помітної перебудови Ca-каркас (координаційне число зменшується до 6), але дана перебудова пов'язана зі зміною в розташуванні SiO_4 - тетраедра.

Колонка розпадається на окремі блоки, що складаються з $2\text{Ca} + 6\text{SiO}_4$ - поліедрів [45].

2.1.3 Стабілізація структури Ca_2SiO_4

Високотемпературні фази α , αH , αL і β стійкі при температурі вище 1000°C . В звичайних умовах ці фази нестабільні і перетворюються в γ -фазу з різким збільшенням обсягу (на $\sim 12\%$). Однак запобігти переходу ортосиліката в γ -фазу можна кількома способами (введення іонів-стабілізаторів, підвищення тиску). Найбільш ефективною і здійснюваною при необхідності на практиці, є стабілізація високотемпературних структур введенням різних речовин. Для стабілізації структури ортосиліката можна використовувати дві групи іонів. До першої відносяться іони, радіус яких менше іонного радіуса кремнію Si ($r = 0,039$ нм). До таких стабілізаторів відносяться аніони B_4 , PO_4 , VO_4 , SO_4 , і інші. Причому іон бору є класичним стабілізатором високотемпературних фаз Ca_2SiO_4 . Друга група іонів об'єднує катіони, іонний радіус яких більше іонного радіусу Ca ($R = 0,104$ нм). Заміна Ca катіонами Ba, Sr, Pb, K, Na та інших, стабілізує структуру ортосиліката. Дестабілізаторами є іони Al, Fe та інші. Як топологічних одиниць в α - Ca_2SiO_4 стабілізованому стронцієм ($\text{Ca}_{1,7}\text{Si}_{0,3}\text{SiO}_4$), виділені SiO_4 - тетраедри, CaO_7 і CaO_{10} - поліедри.

Причому CaO_7 - поліедри зв'язуються один з одним по гранях, утворюючи колонки, що тягнуться вздовж осі C., в утворенні колонок приймають участь і CaO_{10} - поліедри. Середня міжатомна відстань Ca - O в семи- і десятивершинниках кальцію становить $0,248$ і $0,278$ нм, відповідно.

В α L -фазі атоми стронцію переважно заселяють великі CaO_{10} - поліедри. Спотворення CaO_x - поліедрів в низькотемпературних модифікаціях Ca_2SiO_2 відбувається в результаті зменшення відстані Ca - O.

Це одне з найбільш важливих явищ, пов'язаних з фазовими переходами ортосилікату кальцію.

У стабілізованому барієм ортосилікаті $(\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - x\text{Ba})_2 \text{SiO}_4$ (при $x = 0,0 - 0,3$) катіони Ba^2 локалізуються в структурі в позиціях з десятиразовою координацією і зумовлюють зтягування характерного для високотемпературних фаз великого обсягу багатогранників MeO_{10} .

Внаслідок стиснення і виникнення структурних напруг високотемпературні фази в звичайних умовах не зберігаються.

2.1.4 Гідратація Ca_2SiO_4

Ортосилікат, що міститься в офлюсованих марганцевому агломераті, високоосновних шлаках виробництва марганцевих і хромистих феросплавів, може піддаватися гідратації з утворенням гідросилікатів.



Високоосновні відвальні феросплавні шлаки після введення додаткової кількості CaO можуть використовуватися в якості в'язучої речовини в будівельній індустрії. [41].

2.2 Визначення раціональних шляхів утилізації відвальних шлаків металевого марганцю

Розроблено два основних напрямки використання відвальних шлаків металевого марганцю в металургії: довідновлення і стабілізація.

З метою вибору оптимального складу відновника для довідновлення відвальних шлаків проведено термодинамічний аналіз реакцій відновлення оксиду марганцю комплексними відновниками: вуглецем і металом (алюміній, кальцій, кремній), взятими в різних співвідношеннях. Показано, що добавки металевих відновників до вуглецю покращують термодинамічні та теплові умови відновного процесу. З урахуванням ентальпій реакцій відновлення оксиду марганцю і теплотримання шлакового розплаву при температурі 1500 °С зроблена оцінка можливості самовільної течії відновних реакцій. Використання в якості відновника алюмінію або алюмінію в суміші з вуглецем (до 13%), кальцію або кальцію з кремнієм (до 58%) має забезпечувати ведення процесу відновлення марганцю без зовнішнього підведення тепла. При відновленні кремнієм дефіцит теплової енергії становить ~ 11%. Добавки до кремнію алюмінію (більше 27%) повинні повністю забезпечити реакцію теплом. Показано, що з рідкими відвальними шлаками вноситься до 65% тепла, необхідного для самовільної течії відновних реакцій.

В лабораторних умовах визначені оптимальні склади ісходних довідновлюваних шлаків і комплексних відновників, що забезпечують високий витяг марганцю і отримання феросплавів (силікомарганцю) стандартних марок.

Напівпромислові дослідження по довідновленню відвальних марганцевих шлаків комплексними відновниками, проведені в трьохелектродній »печі 1200 кВА. Для отримання оптимальної основності використовували суміші основних і кислих шлаків. Плавки вели періодичним процесом при напрузі

80 В і силі струму 6-8 кА. Результати дослідних плавок наведені в таблиці 2.1.

Напівпромислові плавки показали можливість високого (73-88%) вилучення марганцю з відвальних шлаків. Причому, використання сумішей щодо недефіцитних і недорогих вуглецевих і кременистих відновників забезпечує вилучення 73-78%.

В результаті довідновлення відвальних марганцевих шлаків комплексними відновниками виходить силікомарганець марок СМн17, СМн20 зі зниженим вмістом фосфору і вуглецю.

Склад утворених довідновлюваних шлаків коливається в межах, %: Мп-4-6, SiO₂-46-50, СаО-21-26, Al₂O₃ -7-14, MgO-5-7. [35]

Досліджено електропровідність, щільність, вологотекучість, температури плавлення синтетичних і напівпромислових довідновлюваних шлаків, а також спеціальні властивості будівельних матеріалів (шлакове лиття, гранульовані і поризовані шлаки, щебінь), одержуваних з них.

Показано вплив хімічного складу і мікроструктури на твердість, льність, пористість, водонасичення, кислото та лугостійкість виливків з довідновлених шлаків. Встановлено, що властивості довідновлених шлаків і одержуваного з них шлакового лиття в схожі з властивостями природної петрургічної сировини і кам'яного лиття.

Поризовані і гранульовані довідновленні шлаки, шлаковий щебінь за своїми характеристиками (міцністю, об'ємною насипною масою, стійкістю до силікатного розпаду, гідравлічної активності, гранскладу) задовольняють вимогам, що пред'являються до заповнювачів бетонів, шлакобетонних і матеріалів, які використовуються для насипної теплоізоляції.

Таким чином, збіднені марганцем довідновленні відвальні шлаки доцільно використовувати при виробництві будівельних матеріалів.

Досліджено закономірності отримання шлаків металевого марганцю, які не розсипаються, що дозволяє використовувати їх в металургійних переділах як високоосновних марганцевмісних матеріалів.[41]

Таблиця 2.1 - Результати дослідів по довідновленню відвальних марганцевих шлаків комплексними відновниками в печі 1200 кВт

Показники	1	2	3	4	5
Витрати шихтових матеріалів, кг/т					
основний шлак (13,5% Mn)Mn	1520	1580	1480	1570	1500
кислий шлак (19-21% Mn)	2280	2380	2200	2360	2480
газове вугілля	154	159	150	158	138
силікомарганець (54% Si)	330	344	-	-	441
алюміній АВ97	63	-	49	-	-
феросиліцій ФС65	-	40	270	-	-
феросилікокальцій СК15	-	-	-	394	-
Масова частина в металі %:					
Mn	68,10	65,02	62,9	62,41	65,83
Si	19,40	21,9	25,76	25,52	21,80
P	0,193	0,179	0,19	0,186	0,20
Витягання Mn, %	84,0	73,0	88,0	84,5	73,8
Питома витрата електроенергії кВт·ч/т	2920	3055	3150	2850	2600

Відвальні шлаки металевого марганцю містять до 75% двухкальцієвого силікату. При охолодженні шлаку внаслідок поліморфних перетворення β -2CaO·SiO₂ в γ - модифікацію, що супроводжується збільшенням обсягу кристалічної решітки на 12%, відбувається розсипання шлаку в порошок.

Лабораторними дослідями встановлено, що шлаки металевого марганцю, які містять більше 0,3% В₂О₃, при охолодженні не розсипаються.

Така зміна властивостей шлаку обумовлено утворенням нової фази твердого розчину β -2CaO·SiO₂ з В₂О₃ і оксидами інших елементів. Як показав мікрорентгеноспектральний аналіз стабілізованого шлаку, оксиди марганцю і магнію рівномірно розподіляються в обсязі зерен двухкальцієвого силікату,

надаючи сумісно з B_2O_3 стабілізуючу дію. Вивчено вплив змісту B_2O_3 і виду використовуваного стабілізатора (борна кислота, боратова руда) на мінералогічний склад відвального шлаку металевго марганцю і його властивості (в'язкість, щільність, температуру плавлення).

Стабілізовані шлаки в порівнянні зі звичайними мають більш низькі температури плавлення і в'язкість. Показано, що вміст 0,3-0,4% B_2O_3 в шлаку є достатнім як для стабілізації, так і оптимізації його властивостей.

Встановлено також стабілізуючий вплив окисної продувки відвальних шлаків металевго марганцю. Зміна мікроструктури шлаку після продувки (утворення гаусманіта і твердих розчинів типу бустаміта) запобігає розсипанню його в порошок.

Так само можливі інші раціональні шляхи утилізації відвального шлаку металевго марганцю у вигляді використання його господарської діяльності.

Існує можливість застосування шлаку для виробництва клінкеру, який при тонкому подрібненні та добавкою гіпсу (3-5%) використовується для виробництва Портландцементу.

Портландцемент - гідравлічна в'язка речовина, яке твердне і тривалий час зберігає міцність не тільки на повітрі, але і в воді. За своїм хімічним складом гідравлічні в'язучі речовини являють собою складну систему, що складається в основному із з'єднань чотирьох оксидів: $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$. Властивість гідравлічних в'язучих використовують для виготовлення: бетонів, силікатної цегли, азбестоцементних і інших необпаленої штучних матеріалів; будівельних розчинів - кладок, штукатурних і спеціальних.

Хімічний склад клінкеру. Головними оксидами є: окис кальцію CaO - 63-66%, двоокис кремнію SiO_2 - 21-24%, окис алюмінію Al_2O_3 - 4-8% і окис заліза Fe_2O_3 - 2-4%, сумарна кількість яких становить 95-97%. У невеликих кількостях у вигляді різних сполук можуть входити окис магнію MgO , сірчаний ангідрид SO_3 , луи Na_2O і K_2O , фосфорний ангідрид P_2O_5 . Таке використання можливе при підвищенні вмісту CaO в шлаку до 63-66% за рахунок додавання в рідкий шлак вапна з вмістом CaO - 92%.

2.3 Некондиційна дрібниця марганцевих феросплавів

Некондиційна дрібниця фракції $0 \div 13$ є побічним ефектом при підготовці готової продукції феросплавів, збільшуючи втрати металу при виробництві, що значно впливає на собівартість продукції. В даний час більшість виробників, некондиційну дрібницю, включають повторно в технологічний процес - у вигляді підшихтовки в вихідні матеріали, що призводить до подвійних витрат енергоресурсів на переплав.

В останні роки, як у нас в країні, так і за кордоном, в широких масштабах проводяться дослідження з використання дрібних фракцій феросплавів. Як правило, за кордоном дрібні класи феросплавів піддають окускуванню шляхом брикетування і рідше агломерації. Їх формують за допомогою різних зв'язуючих добавок, таких як: рідке скло, портландцемент, смоли і ін. На відміну від екзотермічних феросплавів вони не містять окислювачів, хоча також призначені для позапічної присадки в сталеплавильному виробництві, так як мають кращу розчинність в рідкому металі у порівнянні з крупноподрібленими сплавами [24].

Передумовою прискореного розчинення брикетів в сталі і в чавуні, є їх досить мала теплопровідність і, як наслідок, відсутність періоду «наморожування» металу, характерного для литих шматків сплавів.

Розчинення брикетів починається відразу після їх контакту з рідким металом, причому відмінність швидкостей розчинення брикетів в порівнянні з литими сплавами збільшується з температурою плавлення останніх. Так, брикети феромарганцю, ферохрому, фероніобію розчиняються відповідно в 1,5-2,0; 2-3; 5-6 разів швидше ніж монолітні зразки [24]. В нашій країні брикетування феросплавів не знайшло широкого поширення внаслідок відсутності відповідного обладнання і потенційної небезпеки при роботі з феросплавами при їх подрібненні.

Деякі феросплави в пилоподібному стані є пожежонебезпечними, а у вигляді аерозвісі можуть бути вибухонебезпечними.

Встановлено, що найбільш небезпечними є операції з феромарганцем, феротитаном, металевим марганцем, силікокальцієм і комплексними феросплавами.[33]. З інших відомих способів введення дрібних і порошкоподібних феросплавів в ківш слід зазначити наступне: присадка їх на дно ковша перед випуском плавки в жерстяних банках (тарі) або барабанах, вдування порошків в рідку сталь [32]. При цьому забезпечується раціональне використання дрібних класів феросплавів, а також більш точне попадання в задані вузькі рамки концентрації легуючих елементів. Однак, при цьому необхідно виключити взаємодію порошків з повітрям або піддавати матеріали додаткової обробки з метою дегазації. Таким чином, аналізом сучасного стану використання некондиційних матеріалів встановлено, що переплав некондиційної дрібниці марганцевих сплавів під їх шлаком в електропечі не випробовувався.

Для оцінки придатності різних видів некондиційних відходів марганцевих феросплавів для того чи іншого способу утилізації, було проведено випробування їх хімічного складу.

Дослідження проводилося на представлених пробах відсіву некондиційної дрібниці при фракціонуванні силікомарганцю CMn17P, а також скрап з сіток розливних машин і настилу з жолобів і копильника при розливанні силікомарганцю CMn17P. Хімічний склад відходів по фракціям встановлювався хімічним аналізом. Додатково контролювали вміст в кожній фракції неметалевих домішок вапна шляхом розчинення металу в HCl з окисненням HNO_3 , вихідні матеріали фракції 0 ÷ 13 мм аналізувалися також на вологість шляхом висушування, навішування масою 100г., до постійної ваги при 105°C в нейтральній атмосфері. Результати дослідження хімічного складу різних видів некондиційних відходів марганцевих феросплавів виробництва ВАТ «ЗФЗ», «НЗФ» наведені в таблиці 2.2

Таблиця 2.2 - Склад різних видів некондиційних відходів марганцевих феросплавів виробництва ВАТ «ЗФЗ», «НЗФ».

Вид відходів	Вимірювана величина	Фракція, мм				Максимальна відмінність між фракціями, %	Відмінність між фракціями 0-13, 0-5мм, %
		0-13	10-13	5-10	0-5		
Відсів (СMn17P)	Масова доля фракції, %	100	54,9	22,7	22,4		
	% Mn	74,0	74,9	75,3	70,3	5,0	3,7
	% Si	17,9	18,2	18,0	17,1	1,1	0,8
	% CaO	2,6	2,0	2,6	4,0	2,0	1,4
Скрап з розливних машин (СMn17P)	Масова доля фракції, %	100	18,2	23,2	58,6		
	% Mn	73,4	73,2	73,0	72,8	0,6	0,6
	% Si	12,9	12,7	12,8	12,5	0,4	0,4
	% CaO	7,8	5,5	8,1	10,8	5,3	3,0
Настилі після грохочення (СMn17P)	Масова доля фракції, %	100	33,4	29,4	37,2		
	% Mn	67,4	67,6	67,2	66,8	0,8	0,3
	% Si	12,1	12,6	12,6	11,7	0,9	0,4
	% CaO	3,5	1,8	3,2	5,4	3,6	1,9

З даних таблиці 2.2 виходить, що гранулометричний склад різних видів некондиційних відходів істотно розрізняються. У відсівах при фракціонуванні переважною є фракція 0-5 мм, в скрапі з сіток розливних машин фракція становить 0-5 мм. При цьому за фракційним складом відсівання некондиційної дрібниці, що утворюється при фракціонуванні силікомарганцю практично однакові. Встановлено, що відсівання при фракціонуванні представлені в основному, частки менше 2 мм. , скрап з сіток - частинками 3-5 мм.

Цікавим є порівняти відмінності за хімічним складом між фракціями 0-13 і 0-5мм, що утворюються в якості основних відходів некондиційної дрібниці при поставці фракційних сплавів IV і V класів крупності. Фракції 0-5 мм характеризується більш низьким вмістом марганцю і підвищеною забрудненістю пилоподібного вапна. Контроль вологості вихідних проб металовідходів фракції 0-13 мм показав, що в відсівах при фракціонуванні в настілях з жолобів, вміст вологи становить 0,17-0,25%, в той час як в скрапі сіток розливних машин зафіксована залишкова волога в кількості 4,6 %.

Підвищена вологість скрапу не дозволяє його використовувати в якості металевої основи, при виробництві АМС в електродугових печах.

Проведені дослідження фізико-хімічних характеристик різних видів некондиційних відходів марганцевих феросплавів виробництва ВАТ «ЗФЗ» і «НЗФ» дозволяють зробити наступні висновки про раціональні способи їх утилізації на заводах:

1. Скрап з сіток розливних машин за характеристиками відрізняється підвищеною забрудненістю неметалічних домішок, пилоподібним вапном і залишковою вологістю, що перешкоджає його переплаву при розливанні. Тому утилізація скрапів з сіток розливних машин доцільна шляхом переплавки разом з шихтою в руднотермічних печах.

2. Настілі з жолобів і копильника за своїми характеристиками аналогічні відсівам при фракціонуванні. Однак, на відміну від відсівів вони мають більш низький вміст марганцю і кремнію, підвищену забрудненість неметалевими домішками. До того ж переплав настілів при розливанні можливий лише при додатковому дробленні і грохоченні. У зв'язку з цим більш доцільна утилізація настілів шляхом їх переплавлення в ковші в якості зворотніх відходів.

3. Відсіви некондиційної дрібниці, які утворюються при фракціонуванні, являють собою основу маси металовідходів при виробництві марганцевих феросплавів на ВАТ «ЗФЗ» і «НЗФ», і відрізняються

найбільшою чистотою по неметалевим домішкам. Ці відсівання можуть бути придатні для виробництва АМС шляхом переплавки в електродугових печах. Знижений вміст марганцю і кремнію в відсівах, особливо фракції 0-5 мм, не повинно вплинути на якість готової продукції.

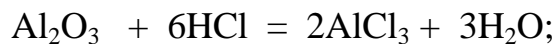
2.4 Відвальний шлак при виробництві вторинного алюмінію

Алюміній хімічно активний метал - на його зовнішньому електронному рівні знаходяться три електрона, які беруть участь в утворенні ковалентних зв'язків при взаємодії алюмінію з іншими хімічними елементами. Алюміній - сильний відновник, у всіх з'єднаннях виявляє ступінь окислення +3. Оксид алюмінію Al_2O_3 є білим, дуже тугоплавким і твердою речовиною (в природі твердіше тільки алмаз, карборунд і боразон).

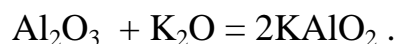
Властивості глинозему:

не розчиняється у воді і вступає з нею в реакцію;

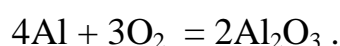
є амфотерним речовиною, реагуючи з кислотами і лугами:



як амфотерний оксид реагує при сплаву з оксидами металів і солями, утворюючи алюмінати:



У промисловості глинозем отримують з бокситів. У лабораторних умовах глинозем можна отримати спалюючи алюміній в кисні:



В даний час будь-яке виробництво знаходиться під впливом різних економічних аспектів, що підштовхує до пошуку дешевших і раціональних вихідних матеріалів для виробництва, прагнучи до ресурсозбереження.

Матеріал на основі ШВВА-менш дефіцитний, ніж плавиковий шпат, який використовується для розрідження шлаків на більшості підприємств, і може поставлятися на підприємства за цінами, в кілька разів нижче. Крім того, ШВВА містять в собі металевий алюміній.

Через високу дисперсність частинок цього алюмінію він не може бути виділений з шлаку і перетворений в окремий товарний продукт (чушковий алюміній), тобто даний алюміній не має вартості як алюміній. У підсумку, у відходах виплавки дисперсний алюміній практично безкоштовний. З огляду на те, що він все ж працює як ефективний розкислювач шлаку, технологія використання ШВВА може бути дуже рентабельною. ШВВА утворюються при виробництві первинного алюмінію, при виготовленні алюмінієвих сплавів і виробництві виливків, а також при переробці брухту та відходів алюмінію [43-44].

Первинні і вторинні шлаки використовуються як сировина для отримання вторинного алюмінію. Для переробки шлаків найчастіше використовується флюсова плавка в роторних печах.

Флюс, вживаний в цьому процесі, складається з хлоридів натрію NaCl і калію KCl , зазвичай з невеликою добавкою фторвмісних з'єднань. У процесі переробки шлаків утворюється ряд відходів. І, незважаючи на те, що поховання відходів переробки алюмінієвих шлаків екологічно небезпечно, все ж утворюються відходи які підлягають захороненню на полігонах.

Найбільш небезпечними з екологічної точки зору є дисперсні відходи дробильної установки збагачування і шлаковий плавильний пил. З іншого боку, саме завдяки дисперсності ці відходи більш зручні з точки зору приготування з них комплексних флюсів шляхом змішування з іншими

корисними компонентами, брикетування в зручні для застосування шматки.

Витримувати досить вузькі вимоги за розміром найпростіше за допомогою процесу брикетування, заодно організовуючи повну утилізацію пилоподібних відходів. Пилоподібні ШВВА містять до 20масс.% металевого алюмінію і від 50 до 60масс.% Al_2O_3 , тобто за хімічним складом підходять для використання в якості розкислюючого флюса з високим вмістом Al_2O_3 , орієнтовний склад представлений в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 - Склад флюсуєчої добавки

Масова частка, мас.%					
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	FeO
1,9	5,0	76,7	10,0	0,49	0,57

Розроблено безліч механічних, гідрометалургійних, пірометалургійних способів переробки відвальних алюмовмісних шлаків, однак вони досі не реалізовані в промисловому обсязі, так як не передбачають комплексну переробку всіх складових шлаку.

В даному випадку пропонується використання в якості алюмовмісного матеріалу - відвальний шлак при виробництві вторинного алюмінію в відбивних печах. Шлак містить металеву фазу алюмінію в межах 13%. Хімічний склад відвального шлаку вторинного алюмінію представлений в таблиці 2.4

Дослідження показали, що шлак вторинного алюмінію своїми фізико-хімічними властивостями, що використовується як флюс, сприяє до стабілізації процесу виробництва АМС, утворює проміжні фази при сплаві, знижує температуру плавлення і покращує відновлення марганцю і кремнію.

Таблиця 2.4 - Хімічний склад відвального шлаку виробництва вторинного алюмінію в відбивних печах

Матеріал	Вміст елементів, % (мас.)				
	Al	Si	Fe	Al ₂ O ₃	P
Шлак вторинного Al (АК 13)	13,5	8,5	1,31	40,0	0,05

При використанні у виробництві АМС, шлаку металевого марганцю, відвальний шлак вторинного алюмінію знижує поліморфні властивості даного шлаку, зберігаючи при цьому, його основність.

На даний момент часу, використання відвального шлаку виробництва вторинного алюмінію обмежена, так як тільки починається глибоке вивчення цього матеріалу, його фізичних і хімічних властивостей, можливість використання в металургійних процесах в якості флюсу. Низька ціна даного алюмінієвмісного матеріалу (в порівнянні з цінами на гранульований алюміній) дає великі перспективи використання даного шлаку в виробництві.

Висновки до розділу 2

1. Запропоновано способи стабілізації характеристик відвального шлаку та визначено способи їх утилізаціїю
2. Розглянуто фізико – хімічні перетворення компонентів відвальних шлаків в процесі їх температурного впливу.
3. Визначено способи утилізації відвальних шлаків виробництва металевого марганцю та переробки вторинного алюмінію.

РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ Al_2O_3 НА ПОЛІМОРФНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ ШЛАКУ

Дослідження впливу Al_2O_3 на поліморфні властивості і стабілізацію відвального шлаку металевого марганцю проводилися в лабораторно-дослідній установці Таммана. Позитивним фактором даної установки є можливість визначення більш чіткої температурний режим проведення дослідних плавів.

На рис. 3.1 представлений загальний вид тиглів з модельним шлаком після термічної обробки.

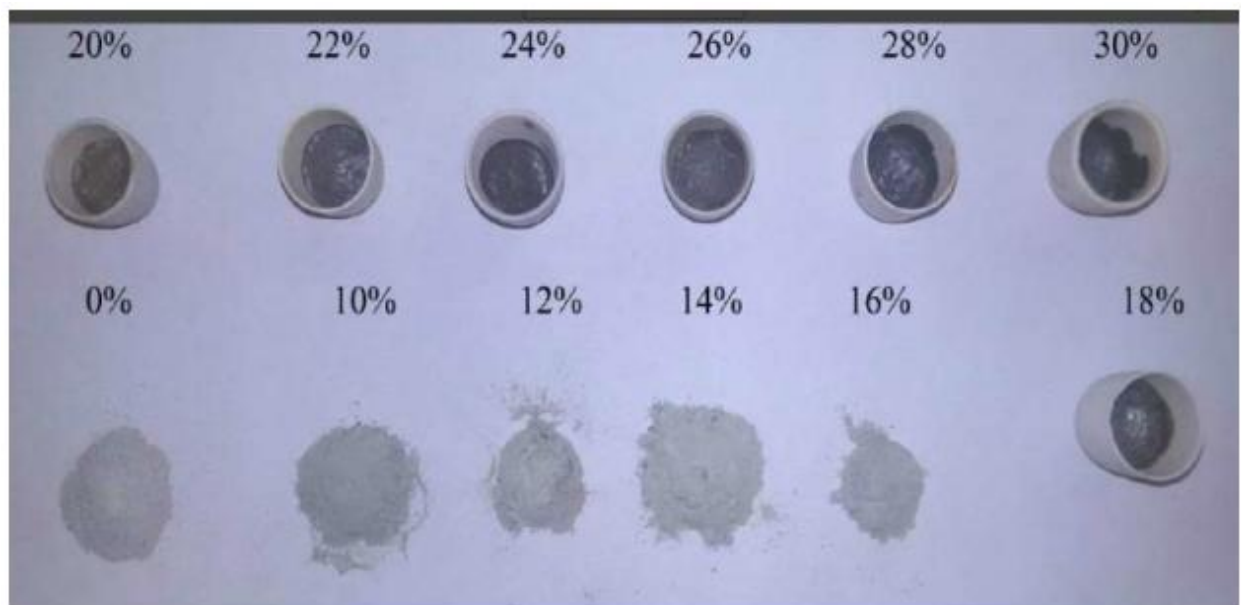


Рисунок 3.1 - Вплив Al_2O_3 на поліморфні властивості і стабілізацію відвального шлаку металевого марганцю

За даними, наведеними на рис. 3.1 видно, що шлак стає стабільний при утриманні в модельному шлаку добавки більш 16 мас. %.

Введення добавки з високим вмістом Al_2O_3 в шлаки не знижує рафінувальні властивості, а так само сприяє розрідженню шлаку, і підвищенню міжфазного натягу, що має сприяти видаленню неметалічних включень з металу. Крім того, введення цієї добавки дозволяє стабілізувати шлаки, запобігаючи їх розсипанню.

Таким чином, використання комплексної добавки з високим вмістом Al_2O_3 для регулювання складів рафінувальних шлаків вельми перспективно з точки зору металургійних характеристик шлаку.

В раніше опублікованих роботах [46] була показана можливість використання добавки з високим вмістом Al_2O_3 як при обробці сталі, так і в відновлювальний період плавки металу в дуговій сталеплавильній печі.

Використання цієї добавки на підприємствах сприяло економії матеріалів, зниженню витрат на виробництво, покращує значення екологічних обставин.

Представлена методика дослідження дозволяє проаналізувати комплексне вчення стабілізуючих добавок, що вводяться разом з ШВВА (в даному випадку SiO_2), відстежити їх спільну взаємодію в різних співвідношеннях.

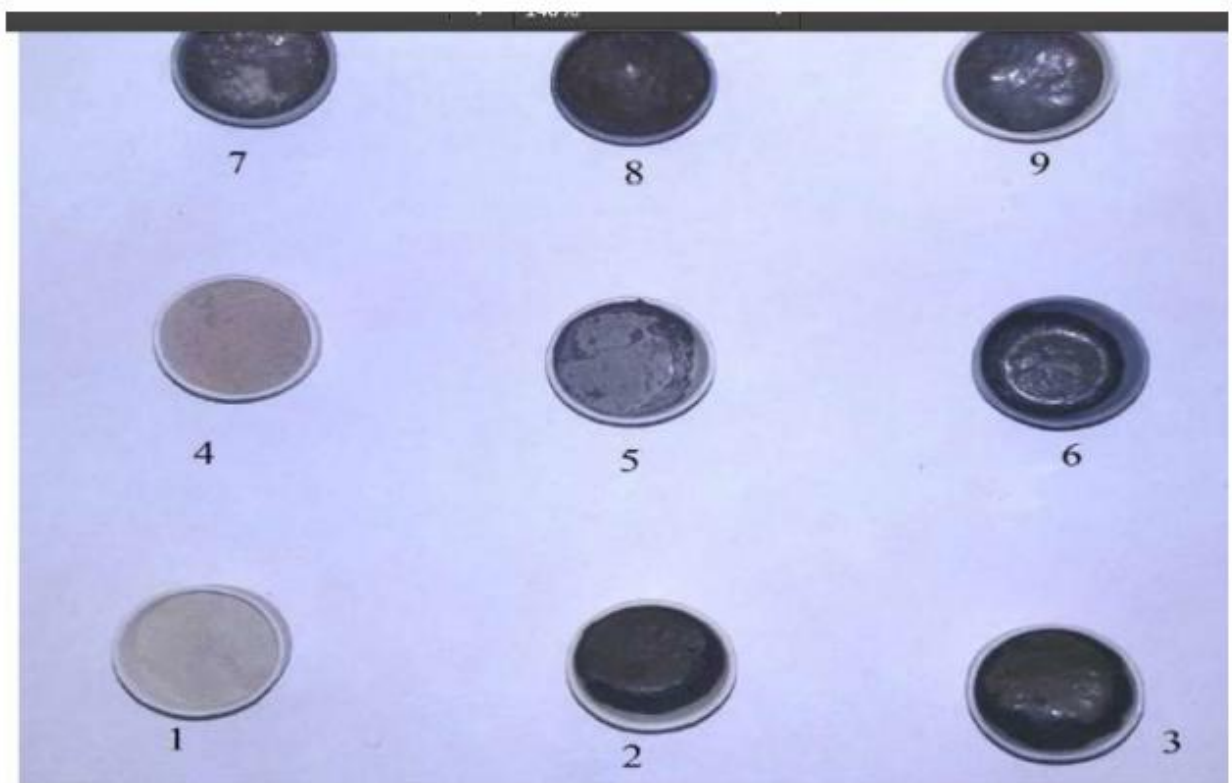


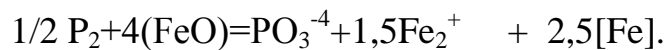
Рисунок 3.2 - Загальний вигляд тиглів з шлаками,стабілізованими добавкою з оксидом бору.

3.1 Вплив заміни кремнезема глиноземом на якість МФШ

В лабораторних умовах досліджено вплив заміни кремнезему на глинозем на фізико-хімічні властивості системи MnO-SiO₂-Al₂O₃ [17].

Результати вимірювання в'язкості та електроопору показали, що заміщення кремнезему на глинозем, при відношенні цих компонентів в шлаковому розплаві (SiO₂:Al₂O₃ = 2:1), знижує в'язкість та підвищує електроопір шлаку, що покращує умови коалесценції та осадження краплин які утворюються по ходу відновлювальних процесів високо фосфористого сплаву.

Для отримання МФШ придатного для виплавки металевого марганцю, необхідно мати в марганцевих концентратах відношення: CaO+MgO' < 0,23-0,25 [17]. Наявність кореляції між вмістом фосфору SiO₂ + Al₂O₃ та FeO в МФШ вказує на ведучу роль окислюваності шлаку в процесі видалення фосфору:



В дослідній компанії плавок в печі 5000кВ·А визначений оптимальний склад МФШ по вмісту SO₂ та Al₂O₃. Техніко – економічний аналіз показав вигідність заміни частини кремнезему на глинозем при виплавці МФШ.[25]

3.2 Дослідження багатокомпонентної системи шлаків

В даний час отримали розвиток нові методи дослідження твердофазних реакцій, в тому числі і визначення уявної енергії активації, в умовах нагрівання взаємодіючих речовин з постійною швидкістю за допомогою диференційно-термічного аналізу (ДТА), термогравіметрії (ТГ) і диференціальної термогравіметрії (ДТГ) методи термічного і термогравіметричного аналізів широко застосовують при вивченні фазових переходів, реакцій дисоціації, відновлення, окислення, дегідратації і т.п., тобто процесів, пов'язаних зі зміною ентальпії і маси речовини. Перевагою методів неізотермічної кінетики являється те, що по одному експерименту (тобто по дериватограммам) можна визначити всі кінетичні константи: $E_{акт}$, $A_{ін}$. Особливістю методу являється те, що визначення характеристик реакцій і перетворень стає простіше ніж класичним гравіметричним методом, що проводяться в ізотермічних умовах. Однак для надійності кінетичного аналізу при наявності додаткової змінної (температури) потрібна підвищена точність вимірювань і ретельна статистична обробка даних, так як експериментальні помилки можуть відігравати суттєву роль.

Параметри металургійних процесів, пов'язані з розплавленням шихти в присутності відновника, і в основному визначаються фізико-хімічними властивостями шлаків. Незважаючи на чималу кількість дослідних робіт, ще немає однозначних, протиречних суджень за властивостями розплавлених багатокомпонентних оксидних систем, характерних для виплавки марганцевих сплавів.

Наприклад, вапняні шлаки на базі оксидної системи $FeO-MnO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$, які мають дані по в'язкості і електропровідності систематичного характеру, в основному відносяться до її граничних потрійних систем (таким, як C-A-S, M-A-S, M-C-S), а також окремих перетинах четвертої системи M-C-A-S. Природно, ці дані є недостатніми для побудови повних діаграм як склад - в'язкість, так і склад - електропровідність в досить широкому

інтервалі складів і температур. Потреба в таких діаграмах особливо велика зараз, коли в виробництво в наростаючому обсязі залучаються бідні марганцеві руди і концентрати і нові вуглецеві відновники (полукокс, високозольне вугілля і т. п.), вносять в шихту в значній кількості нові шлакоутворюючі елементи (зокрема, глинозем), вміст якого в кінцевих шлаках раніше знаходилося на досить низькому рівні.

Однак побудова їх потребує постановки великої кількості експериментів при вивченні властивостей конкретної багатокомпонентної оксидної системи через певні інтервали складу (зазвичай через 5%).

Альтернативою цього є математичні методи планування (наприклад, метод симплексних решіток [4]), кількісно скорочують обсяг експериментальних робіт. При цьому слід врахувати, що присутність в розплавах досліджуваних багатокомпонентних оксидних (також і металевих) систем, стійких іонних угруповань і виділення на їх основі кристалічних фаз (з'єднань), вносить значні збурення на поверхні функцій склад-властивість при даній температурі. Чим більше таких з'єднань, тим більше збурень. Наприклад, тільки розгляд системи F-M-C-A-S показує, що навіть в її граничних потрійних системах на поверхні відображення властивостей можлива поява цілої гама екстремумів, відповідних за складом їх сингулярним точкам. Практично неможливо таку функцію адекватно описати простими моделями.

Зазначене обумовлює необхідність проведення досліджень фізико-хімічних властивостей багатокомпонентних систем в поєднанні з їх діаграмами стану і співвідношеннями рівномірно існуючих в них фаз. Останні для конкретної багатокомпонентної системи можуть бути встановлені термодинамічно-діаграмним аналізом (ТДА), що здійснено раніше [47] для системи F-M-C-A-S з виділенням з множин статистично можливих комбінацій приватних систем, які термодинамічно стійкої в рівноважних умовах.

Додаток методів математичного планування експериментів до окремих політопів (елементарним системам) названої сили, поєднання цих двох методів при дослідженні фізико-хімічних властивостей багатокомпонентних систем, усуває зазначені труднощі, підвищує достовірність результатів математичного узагальнення експериментальних даних, оскільки кожна підсистема має тільки її властиві закономірності кристалізації, плавлення і зміни властивостей. До того ж в розплавах цих підсистем термодинамічно неможливо виділення інших, ніж розміщених на фігуративних точках (вершинах) координатного симплекса фаз (з'єднань), що природно виключає систематичні помилки при дослідженнях. При цьому, виходячи з особливостей кожної підсистеми, вдається здійснити диференційований підхід до вибору способу планування експериментів.

Термодинамічно-діаграмним аналізом системи F-M-C-A-S, що характеризує вапняні шлаки виробництва марганцевих феросплавів, з'ясовані області первинного і кінцевого шлакоутворення, фазовий стан компонентів системи і послідовність перетворень фаз, по ходу відновного процесу стосовно кожної технології виплавки марганцевих феросплавів.

При цьому аналізом речових складів окремих марганцевих руд і їх сумішей, а також шихт і кінцевих шлаків різних технологій виробництва сплавів марганцю встановлено, що практично у всіх технологіях первинні шлаки, т.б., початкові етапи процесів відновлення, характеризуються приватними пентатопами: F-M-M₂S-C₂S-C₂AS, F-M-M₂S-C₂S-C₂AS (рис. 3.3). В межах першого пентатопа, як правило, розташовуються за складом розплави руд і концентратів вищих сортів, другого пентатопа - розплави руд II сорту (зазвичай висококремнеземистих) і III - IV сортів. Причому останні частіше всього розташовуються ближче до тефроїтового M₂S (легкоплавкого) кута другого пентатопа.

Виявилось, що добавка вапна в рудну частину шихти для виплавки рафінованого феромарганцю до відношення C/S не менше 1,87 (в мас.%)

Переміщує склад результуючого рудно-вапняного розплаву з тугоплавкої області першого пентатопа до її легкоплавної області, а саме до підсистеми $F-M-C_2S-C_2AS$, що в цілому сприятливо впливає на технологічний процес.

При виплавці вуглецевого феромарганцю в міру відновлення заліза і марганцю і взаємодії руд з вапном складу рудного розплаву із зазначених пентатопів переміщається в область кінцевих шлаків. В цьому випадку, т. б., при відновленні як рудних розплавів, так і розплавів шихти, спостерігається однотипність кінетики відновлення, (спочатку відбувається відновлення оксидів заліза і вільного закису марганцю, а потім - марганцю і кремнію спільно з силікатами), що підтверджується дослідженнями кінетики вуглетермічного відновлення марганцевих руд і шихт на їх підставі.

При виплавці силікомарганцю по мірі відновлення заліза і марганцю і асиміляції кварциту і вапна з розплавленої руди, склад результативного оксидного розплаву зазнає складні фазові перетворення, і цей процес завершується в пентатопі. Таким чином, з результатів термодинамічно-діаграмного аналізу $F-M-C-A-S$ впливає, що плавки марганцевих феросплавів закінчуються з формуванням кінцевих шлаків в трьох практично без залізистих пентатопах.

Наведені дані дозволяють стверджувати, що даний спосіб, т. б., постановка експериментів на симплексах приватних систем, виявляємих термодинамічним діаграмним аналізом багатокомпонентних систем і узагальнення значень логарифмів, розширює сферу застосування методу симплексних решіток до кремнеземистого кута алюмосилікатних систем, що є надійною базою при вивченні властивостей практично будь-яких областей багатокомпонентних систем.

3.2.1 Методика проведення дослідження

Випробувано два методи здобуття:

- метод сплава феросилікомарганцю MnC17 і алюмінію марки АВ86 під шлаком металевого марганцю.
- метод сплаву феросилікомарганцю MnC17 і відвального шлаку від виробництва вторичного алюмінію у відбивних печах під шлаком металевого марганцю.

Хімічний склад феросилікомарганцю, відвального шлаку металевого марганцю і вторичного алюмінію представлений в таблиці 3.1

Таблиця 3.1 – Хімічний склад шихтових матеріалів.

Матеріал	Склад елементів, % (мас.)					
	Al	Mn	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	P
Шлак металевого марганцю	-	15,0	28,9	4,2	2,1	0,003
Феросилікомарганець	Al	Mn	Si	Fe	Al	P
	-	72,0	18,2	-	0,1	0,45
Шлак вторинного Al (AK13)	13,5	-	8,5	1,31	40,0	0,05

Сплав проводили в печі Таммана в алундових тиглях. У першому досліді була задана шихта з феросилікомарганцю MnC17 і відвального шлаку металевого марганцю в співвідношенні 1:1, алюмінію (гранульованого) задали 30 % від заданої маси вищевикладених матеріалів. Вся шихта була розплавлена і витримувалася в печі при температурі 1600 0 С протягом 20 хвилин. Перші результати показали перехід алюмінію в сплав в межах 10 %.

Алюміній виступив відновником для MnO і SiO₂ по реакціях



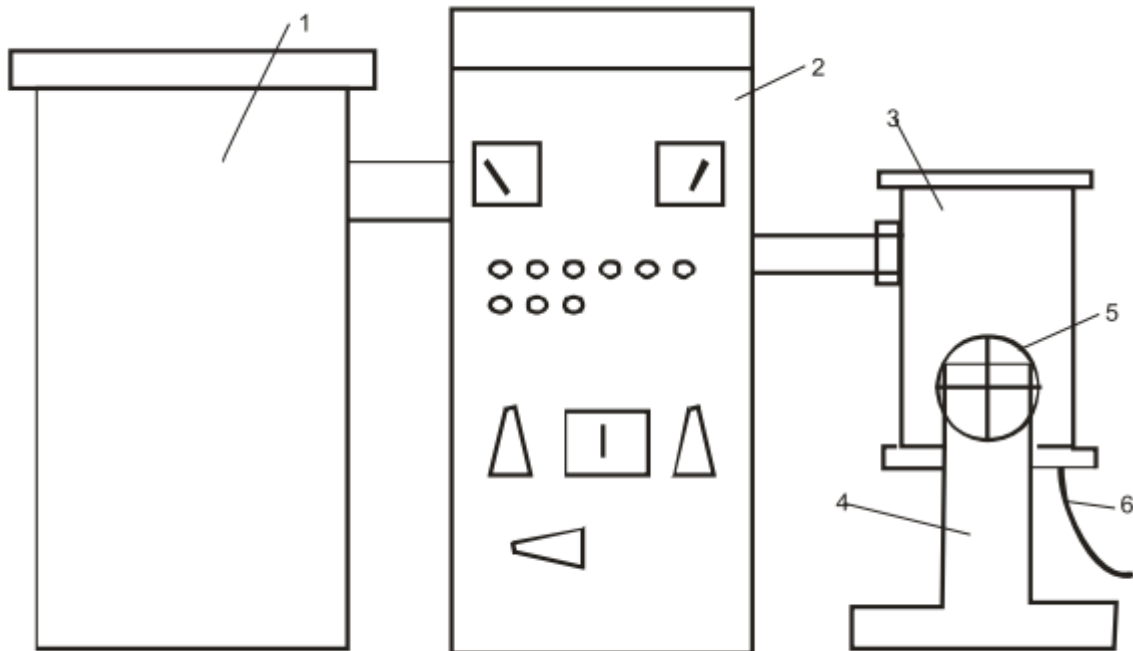
До температури 1500 °С алюміній відновлює 90 % марганцю (3.1), при температурі більше 1500 °С починає активно відновлюватися кремній. У другому досвіді був заданий феросилікомарганець MnC17 і відвальний шлак металевого марганцю в співвідношенні 1:1 і шлак вторинного алюмінію – 60 % від отриманої маси суміші феросилікомарганцю MnC17 і відвального шлаку металевого марганцю. Міра засвоєння алюмінію склала 65%, а марганець з відвального шлаку відновлений на 92%. Результати плавок представлені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Результати виплавки комплексного феросплаву ФАМС з використанням різних алюмінієвмістних матеріалів.

Показник	Варіант 1	Варіант 2
Витрата шихтових матеріалів, г		
Відвальний шлак	100	100
Феросилікомарганець	100	100
Алюміній АВ88	100	-
Флюс АК - 13	-	120
Хімічний склад металу, %		
Марганець	72,1	72,0
Кремній	18,0	17,8
Алюміній	8,1	7,9
Ступінь до відновлення марганцю, %	90	92
Перехід алюмінія в сплав, %	10	65

3.2.2 Опис установки для проведення дослідних плавок

При проведенні дослідних плавок була використана піч опору Таммана. Схема дослідної установки приведена на рисунку 3.3.



1 - пічний трансформатор РТІ - 25/05; 2 - блок регулювання живлення РНТО-190; 3 - піч Таммана; 4 - станина печі; 5 - механізм нахилу печі; 6 - шланги для подачі води на охолодження

Рисунок 3.3 - Схема лабораторної установки.

Основні технічні характеристики печі Таммана наведені нижче:

Потужність трансформатора 25кВт

Діаметр плавильного простору 65мм

Довжина нагрівальної трубки 420мм

Напруга високої сторони 380В

Максимальний струм високої сторони 150А

Робочий струм низької сторони 10000А

Напруга низької сторони 4В

Максимальна вага розплавленого металу 300г

Максимальна температура 1900 0 С

Піч опору Таммана складається з нагрівальної графітової трубки, двох латунних кілець, двох водоохолоджуючих латунних кришок і кожуха. Кільця в робочому стані щільно прилягають до графітової трубки і латунних кришок. Кожух печі - суцільнометалевий, виконаний з сталевого листа товщиною 5мм. Футеровка печі складається з шамотної цегли і криптолової засипки навколо графітової трубки.

Живлення печі здійснюється через трансформатор типу РТІ - 25/05.

Регулювання живлення печі здійснюється РНТО - 190. Максимальний робочий струм становить 150А. Піч забезпечена автоматом з відсіченням при 300А.

Охолодження кришок печі здійснюється системою об'ратки води, з тиском в системі не менше 2,5 атм. У разі падіння тиску в системі спрацьовує гідрозахист (при тиску 1 атм).

3.2.3 Аналіз отриманих результатів дослідних плавок по стабілізації відвального шлаку металевого марганцю

Дослідження показали, що глинозему (Al_2O_3) позитивно впливає на стабілізацію шлаку і дає можливість фракціонування даного відвального шлаку для подальшого використання у вигляді марганцевмісних та низькофосфористої сировини у виробництві низькофосфорного переробного та товарного феросилікомарганцю, а також АМС.

При виплавці феромарганцю та металевого марганцю з необхідністю роботи на основних шлаках приходиться збільшувати кількість вапна в шихті, що призводить до підвищення кратності шлаку і збільшення втрати з ним марганцю, а також до підвищення питомої витрати електроенергії.

Заміна кремнезема на глинозем розширює область рідкого стану при низьких температурах. Вміст Al_2O_3 в кількості 8-15% збільшує рідкоподвижність шлакового розплаву та знижує температуру розм'якшення шлаків, яка знаходиться в задовільному співвідношенні з діаграмним станом $\text{MnO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Найменшою в'язкістю в інтервалі температур 1400-1600 °С володіє шлак з вмістом 69,4% MnO і 30,6% SiO_2 , чим з'ясовується утворення легкоплавного з'єднання – тефроїта ($2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$), в якому крмнійкисневі комплекси диссоційовані до SiO_4^{4-} . Введення глинозему замість кремнезему до 8-12% при відношенні $\text{MnO/SiO}_2 = 2,3$ знижує в'язкість шлаків. Це пов'язано з тим, що алюміній як і кремній в основному шлаку, представлений у вигляді аніонних комплексів, та в залежності від концентрації, Al_2O_3 може знаходитись як у вигляді $(\text{AlO}_2)^-$, так і в більш складних, наприклад $\text{Al}_3\text{O}_{75}^-$, AlO_{33}^- . Алюмокисневі групи мають менші розміри і більш просту структуру по зрівнянню з силікатними, тому заміщення SiO_2 на Al_2O_3 , у вивченій області концентрацій, приводить до підвищення рідкоподвижності шлаків.

Збільшення вмісту глинозему вище 15% при заміні кремнезему приводить до розпаду Al_2O_3 по схемі:



Таким чином, існує оптимальне співвідношення основних та кислих окислів в багатому марганцевому шлаку, при якому іони алюмінію із четверної (аніонної) координації переходять в шестерну (катіонну) координацію з утворенням тугоплавких з'єднань, типу силікатів алюмінію.

Характер залежності електропровідності шлаку від вмісту дозволяє зробити висновок про те, що більш низька електропровідність глиноземного шлаку в зрівнянні з кремнеземистим дає можливість при виплавці передільного марганцевого шлаку, а також феромарганцю та феромарганцю металевого, працювати при більш високій напрузі не зменшуючи

заглиблення електродів. Таким чином, використання глиноземистого шлаку забезпечує підтримку більш стійкого електричного режиму при виплавці передільного шлаку неприривним процесом з закритим колошником, при їх меншій електропровідності при високих температурах та можливості прискорення розплавлення шихти.

За рахунок високої основності відвального шлаку металевого марганцю, система $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ входить в зону зниження температури плавлення Al_2O_3 (1200-1300°C). Результати проведених досліджень наведені в таблиці 3.3 і зображені на графіку 3.6

Основними межами стабілізації шлаку є вміст Al_2O_3 в кінцевому шлаку від 12 до 16%.

Таблиця 3.3 - Результати дослідних плавок по стабілізації відвального шлаку металевого марганцю

№ дослідів	Al_2O_3 , %		Вміст елементів в шлаці % мас.				Основність	Стабільність шлака
	шлак	Al_2O_3	MnO	SiO_2	CaO	Al_2O_3		
1	100	10	17,3	27,8	43,2	9,0	1,55	«-»
2	100	14	15,2	37,9	24,4	12,1	1,55	«±»
3	100	16	14,9	37,2	24,0	13,65	1,55	«+»
4	100	20	14,4	36,0	23,4	16,5	1,55	«+»
5	100	30	13,3	33,2	18,0	22,8	1,55	«+»

* «-» - шлак є не стабільним, при охолодженні руйнується;

«±» - шлак стабілізувався частково (40-50%);

«+» - шлак повністю стабілізувався (100%)

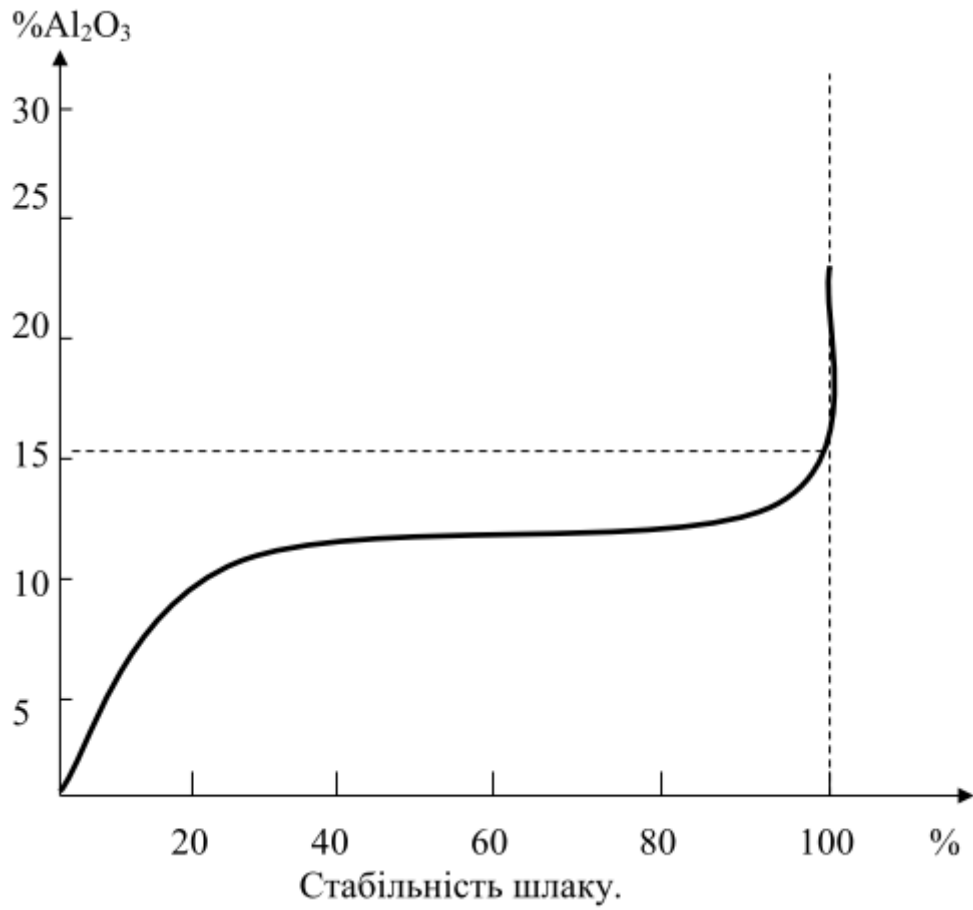


Рисунок 3.4 - Графік залежності стабілізації відвального шлаку металевого марганцю від вмісту Al_2O_3 в кінцевому шлаку.

3.3 Розширення сфери застосування феросилікомарганцюалюмінія

Електронно-оптичні дослідження проведені на растровому електронному мікроскопі марки JSM-840 (Японія) зі збільшенням в 200 і в 1000 разів.

Результати показали (рис. 3.5), що порошок феросилікомарганцюалюмінія однорідний по текстурі поверхні часток, полідисперсений по розмірах, форма часток гострокутна.

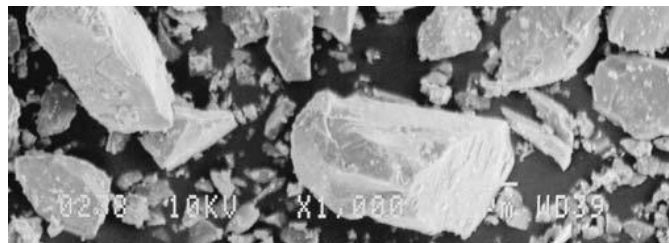


Рисунок 3.5 – Мікрофотографії феросилікомарганцюалюмінію. Питома поверхня $800 \text{ см}^2/\text{г}^3$

Електростатичні характеристики металевих горючих порошоків визначалися по ГОСТ В 84-2176 при відносній вологості повітря 34-60% і температурі 22°С табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Фізичні характеристики порошоків феросилікомарганцюалюмінію

Показник	феросиліко марганцюал юмінію	феросиліко марганцюал юмінію
Площа питомої поверхні, см ² /г	800	2900
Температура початку окислення на повітрі	847	657
Водопроникність, с	15	57
Насипна щільність, г/см ³	1,47	1,19
Щільність утруски, г/см ³	1,57	1,32
Щільність при тиску 10 ⁻³ кг/см ³ , г/см ³	2,02	1,89
Ущільненість, %	37	58
Швидкість детонації детоніту М в паперовій оболонці, м/с	4080	4260
Швидкість детонації амоналу Э-5 в металевій оболонці, м/с	4330	4425
Питомий об'ємний електричний опір, Ом·см	1,1 10 ¹²	2,0 10 ⁸
Мінімальна енергія запалення, Дж	>0,123	>0,123

Температура початку окислення на повітрі зразків феросилікомарганцюалюмінію визначалася термогравіметричним методом на диференціальному термогравіметричному аналізаторі DTG - 60 в умовах

лінійного нагріву з середньою швидкістю 10 град/хв в інтервалі від кімнатної температури до 1000°С.

Детонаційні характеристики оцінювалися на прикладі штатних амоналу Э-5 і детоніту М. Експерименти проводилися на зарядах масою 200 г і в патронах діаметром 36 мм для Э-5 і 32 мм для детоніту М. Ініціація здійснювалася від ЕД-8. Швидкість детонації визначалася методом іонізаційних датчиків, а ефективність за методикою, описаною в [48].

Можна зробити висновок, що порошок феросилікомарганцюалюмінію по своїм фізико-хімічним характеристикам задовольняє вимогам, що пред'являються до металевих порошків, як до пальних, і може застосовуватися в якості альтернативи алюмінію в складах широкого класу потужних промислових. Ефективність їх застосування ростиме при збільшенні у складі феросилікомарганцюалюмінію долі кремнію і алюмінію.

Висновки до розділу 3

1. Встановлено вплив двоокиси кремнію та глинозему на властивості МФШ. Встановлена можливість заміни двоокису кремнію на окис алюмінію.

2. Проведено дослідження багатокомпонентної шлакової системи. Розроблена методика проведення дослідження, розроблене устаткування для проведення експериментальних плавок та визначено умови стабілізації шлаку металевого марганцю.

ВИСНОВКИ

1. Представлено аналіз процесу виробництва комплексних феросплавів та їх використання для розкислення та доведення сталей.

2. Представлено способи стабілізації складу та властивостей техногенних відходів в процесі виробництва феросплавів і металевого марганцю.

3. Запропоновано варіант заміни двоокису кремнію на окиси алюмінію. Проведено дослідження багатоконпонентної шлакової системи. Розроблена методика проведення дослідження, розроблене устаткування для проведення експериментальних плавок та визначено умови стабілізації шлаку металевого марганцю

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Грум-Гржимайло В.Е. Производство стали / В.Е. Грум-Гржимайло // - М., ОНТИ НКТП СССР, 1931. с. 408.
2. Кон И. Производство качественных сталей в мартеновских печах на основном подду / И. Кон // М. – Л., Госмашметиздат, 1932. с. 157.
3. Гостев К.М. Практика производства электростали / К.М. Гостев // - М. – Л., Госмашметиздат, 1934. с. 234.
4. Голубев С.Н. Влияние метода производства и состава комплексного раскислителя на свойства стали / С.Н. Голубев // – В.кн.: Производство стали. - М., Metallurgizdat, 1956. с. 153.
5. Гершгорн М. Выплавка комплексных раскислителей АМС бессемеровским способом / М. Гершгорн, П. Славиковский // - №Известия вузов. Черная металлургия», 1961, №5. С. 17-20.
6. Величко Б.Ф. Металлургия марганца Украины / Б.Ф. Величко, В.А. Гаврилов, М.И. Гасик. // , Київ 1996, 471с.
7. Казачков И.П. Комплексный раскислитель стали / И.П. Казачков // - «Бюлл. Центрального научно-исслед. ин-та информации и технико-экономических исследований черной металлургии», 1966, №17. С. 17-21.
8. Исупов В.Ф. Сталь / В.Ф. Исупов, И.Г. Фадеев // 1965. №7. С. 615.
- 9 Волков И.Г. Производство ферросиликомарганециалюминия / И.Г. Волков, И.И. Люборец, А.А. Чумаков // Металлург. – 1987.-№3. -с.24-25.
10. Михайлов Э.Н. Исследования раскислительной способности комплексных раскислителей / Э.Н.Михайлов, А.М. Якушев, В.А. Кудрин // - «Известия вузов. Черная металлургия», 1979, №5. С. 47-50.
11. Голубев С.Н. Влияние метода производства и состава комплексного раскислителя на свойства стали / С.Н. Голубев // – В.кн.: Производство стали. - М., Metallurgizdat, 1956. с. 153.

12. Курнаков Н.С. Электрометаллургия стали, чугуна и ферросплавов / Н.С. Курнаков // Л., Metallurgizdat, 1934. с. 257.
13. Беляев А. М., Рапопорт М. Б., Фирсанова Л. А. Электрометаллургия алюминия / А.М. Беляев, М.Б. Рапопорт, Л.А. Фирсанова // М., Metallurgizdat, 1953. с. 720.
14. Гасик М.И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев // Учебник для вузов -М.:СП Интермет Инжиниринг,1999.-764с.
15. Поволоцкий Д.Я. Электрометаллургия стали и ферросплавов / Д.Я. Поволоцкий, В.Е.Рошин, М.А.Рысс // Учебник для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Metallurgiya, 1984. – 568с.
16. Поволоцкий Д.Я. Раскисление стали / Д.Я. Поволоцкий // – М.: Metallurgiya, 1972. – 208с.
17. Гасик М.И. Электротермия марганца / М.И. Гасик // Киев. «Техника», 1979. -с.168.
18. Гасик М.И. Производство металлического марганца электросиликотермическим способом: проблемные вопросы теории и новые технологические решения / М.И. Гасик, В.А. Гаврилов // Электрометаллургия,1999. - № 9. – с.25-26.
19. Рысс М.А. Производство ферросплавов / М.А. Рысс // 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Metallurgiya, 1985. – 244 с.
20. Хитрик С.И. Комплексное использование марганцевых шлаков / С.И. Хитрик, П.А. Ем, М.И. Гасик // В сб. Развитие ферросплавной промышленности СССР. – Киев: Гостехиздат УССР, 1961. – 241с.
21. Исследование, разработка и внедрение технологии производства кремний-марганец-алюминиевых сплавов и использование их для раскисления рельсовой стали, обеспечивающей качество железнодорожных рельсов II группы по ГОСТ 24182-80: Отчет о НИР (заключительный)/ УкрНИИМет; Руководитель И.Г.Волков. – ОЦО2К39684ВН; №ГР01840009608. – Харьков-Никополь-Новокузнецк, 1985. – 46с.

22. Термодинамические расчёты в металлургии. Справочник / Под ред. Морачевского А.Г., Сладкова И.Б. – М: Металлургия, 1985. – 137 с.
23. Зельдин В.С. Развитие технологии производства металлического марганца на Запорожском заводе ферросплавов / В.С. Зельдин, Р.И. Рагулина, Л.И. Ильюшина // В сб.: Развитие ферросплавной промышленности СССР.
24. Ермолов В.М. Исследование и разработка технологии выплавки передельного марганцевого шлака с низким содержанием кремнезема / В.М. Ермолов // Автореф. канд.дис.-М.:ЦНИИЧМ,1975.
25. Гладких В.А. Разработка замкнутых технологических схем извлечения марганца из отвального шлака силикомарганца / В.А. Гладких, М.И. Гасик, В.Ф. Лысекно // В кн.: Металлургия марганца. Тезисы докладов II Всесоюзного совещания. Тбилиси, 1977, с.151-153.
26. Якушев А.М. Исследование раскисления стали комплексными раскислителями / А.М. Якушев, Э.Н. Михайлов, В.А. Кудрин // В кн.: Производство стали и стального литья. - Тр. Московского веч. мет. инс-та. М.: Металлургия, 1969, вып.9, с. 153-170.
27. Михаилов С.В. Влияние кремнезема на вязкость известково-глиноземистых шлаков / С.В.Михаилов, С.В. Штенгельмейер, Г.А. Ершов // Изв. АН СССР, металлургия и горное дело, 1964, № I, с. 48-50.
28. Якушев А.М. Влияние марганца на раскислительную способность алюминия / А.М. Якушев, Э.Н. Михайлов, В.А. Кудрин // В кн.: Физикохимические основы производства стали. М.: Наука, 1971, с. 235-237.
29. Садовский Н.Г. Влияние окиси кальция на коэффициент распределения кремния при выплавке металлического марганца / Н.Г.Садовский, М.И. Гасик // Тезиси докладов научно-технической конференции по ферросплавам. – Днепропетровск, ДМетИ, 1975.- С.65-67.
30. Развитие металлургии Украинской ССР. – Киев: Наукова думка. 1980. – 960 с.

31. Ферросплавное производство (материалы Всесоюзного совещания ферросплавщиков). Работы Научно-технического общества черной металлургии. Том 16. Москва, 1961.

32. Елютин В.П. Производство ферросплавов / В.П. Елютин, Ю.А. Павлов, Б.Е. Левин, Е.М. Алексеев // М.: Металлургиздат, 1957. – 435 с.

33. Кривенко О.И. Перспективы использования марганцевых шлаков в флюсоплавильном производстве / О.И. Кривенко, В.А. Лизогуб, В.П. Кандыбка // Металлургия и коксохимия, 1984. – Вып. 85. – С. 75.

34. Гасик М.И. Исследование структуры двухкальциевого силиката в основных шлаках системы $\text{CaO} - \text{MnO} - \text{SiO}_2$ / М.И. Гасик, О.Я. Мирошниченко, И.Б. Паримончик // Металлургия и коксохимия: Респ. межвед. науч.- техн. сб., 1986. – Вып. 90. – С. 44-48.

38. Толстогузов Н.В. Влияние основных окислов на восстановимость кремния и марганца при плавке силикомарганца / Н.В. Толстогузов // В кн.: Производство ферросплавов. Кемерово, 1975, вып. I, с. 50-60.

39. Гуань Ан Минь Процесс раскисления стали комплексными сплавами кремния, марганца и алюминия / Ан Минь Гуань, В.А. Мчедлишвили, А.М. Самарин // -Изв. АН СССР, ОТН, металлургия и топливо 1962, №4, с.31-39.

40. Толстогузов Н.В. Раскисление стали в ковше экзотермическими брикетами на основе саморассыпающегося сплава MnS / Н.В. Толстогузов, О.И. Критинина, В.Д. Муковкин // В кн.: Металлургия марганца. Тезисы докл. II Всеюзн. совещания. Тбилиси, 1977, с. 240-241.

41. Смирнов Л.А. Современное состояние переработки шлаков ферросплавного производства [Текст] / Л. А. Смирнов, А. А Грабеклис, Б. Л. Демин // Сталь. –2009. –№1. –С. 86-89.

42. Ганцеровский О.Г. Статистический анализ технологических данных производства алофосфористого шлака / О.Г. Ганцеровский, А.Н. Овчарук, И.П. Рогачев, А.А.Кузнецова, И.И. Люборец // Проблемы металлургического производства. – Киев: Техника, 1992. – Вып. 108. – С. 95-98.

43. Рязанов С.А. О комплексной переработке алюминиевых шлаков [Текст] / С. А. Рязанов // Литейщик России . –2010. –№ 7. –С. 43-45.
44. Медведев Г.В. Теоретические и экспериментальные исследования процесса получения сплава АМС / Г.В. Медведев, Л.Н. Никольская // В кн.: Теория и практика получения и применения комплексных ферросплавов. - Мат. докл. научн.-техн. конф. Тбилиси, 1974, с. 57-59.
45. Муравьева А. А. Исследование процесса получения флисов / А.А. Муравьева, Н.В. Герман, О.С. Заречнюк, Е.И. Гладышевский // – В кн.: II Всесоюзная конференция по кристаллохимии интерметаллических соединений. Львов, 1974, с. 35-36.
46. Шешуков, О. Ю. Применение глиноземистых флюсов при выплавке и внепечной обработке стали [Текст] / О.Ю. Шешуков, Д.К. Егиазарьян, А.Н. Шаманов, И.В. Некрасов, А.А. Метелкин // Сборник трудов XIII международного конгресса сталеплавильщиков –Москва-Полевской. –2014. С. 215-219.
47. Поляков О.И. Исследование фазового состава сплавов системы Mn-Si-Al / О.И. Поляков, М.И. Гасик, В.Д. Поволоцкий, В.Я. Гольдштейн // – В кн.: Повышение эффективности производства и качества металлургической продукции. - Тбилиси, 1981, с.80.
48. Абишев, Д.Н. Разработка технологии и освоение производства ферросиликоалюминия / Д.Н. Абишев, А.А. Жарменов, С.О. Байсанов, М.Ж. Толымбеков // Комплексная переработка минерального сырья. – Алматы: РГП «НЦ КПМС РК», 2002.
49. Руднев, А.Ю. Отработка методик определения работоспособности промышленных ВВ / А.Ю. Руднев, В.П. Удовиченко, Е.А. Петров, М.В. Казутин // Материалы и технологии XXI века. – М.: ИЭИ «Химмаш», 2000. – С.82-85.