

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 "Аналіз технології" твердофазного
способу отримання феросплавів

Виконав: студент II курсу, групи MET-18-549
спеціальності 136-металургія
(код і назва спеціальності)
освітньої програми металургіє горючих металів,
(код і назва освітньої програми)
спеціалізації
(код і назва спеціалізації)

Морозов А. А.
(ініціали та прізвище)

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

Рецензент к.т.н., доц. Ларченко О. В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя

20 10

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
Терновий Ю.Р.
«10» 01 2020 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЕКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Морозову Антону Андрійовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проекту) Аналіз технології твёрдофазного способу отримання фероставів

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

затверджені наказом ЗНУ від «10» 01 2019 року № 1540-С

2 Строк подання студентом роботи 30.12.2020 р.

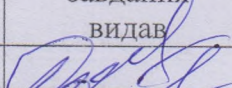
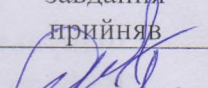
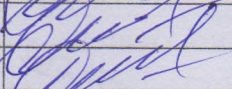
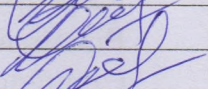
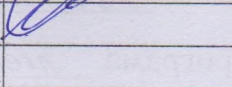
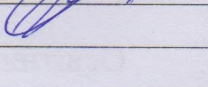
3 Вихідні дані до роботи Передільний марганцевий анодосфористий аслак. Відвалений шлам передільного снікомарганцю. Шлак виробництва алюмінію.

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Дослідження властивостей фероставів, Різко-хімічні та технологічні особливості виробництва середновуглецевого феромарганцю. Термодинаміка фазові рівноваги в системі Fe-Si-O-C.

Вивер судасних напильників дитем'яєвої дробієвої фракції марганцю.

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Сировинні матеріали для виробництва комплексних фероставів. Хімічний склад передільного снікомарганцю. Хімічні реакції, що супроводжують процес відновлення оксидів. Розрахунок кількості виділеного кисню при дисоціації оксидів. Матеріальний баланс для одержання комплексного фероставу.

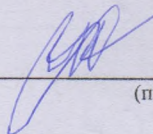
6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1.	д.т.н. проф Скачков В.О.		
2.	д.т.н., проф Скачков В.О.		
3.	д.т.н., проф Скачков В.О.		

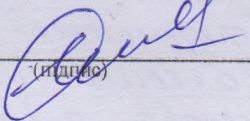
7 Дата видачі завдання 01.10.2019р

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Дослідження властивостей феросплавів	1.11.2019р	
2.	Методичні особливості технології виробництва феросплавів	15.11.2019р	
3.	Дослідження впливу Аз ₂ на поліморфне перетворення шихти	1.12.2019р	
4.	Варіювання графічного матеріалу	30.12.2019р	

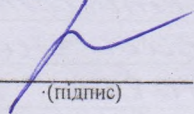
Студент  (підпис)

А.А. Морозов
(ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту)  (підпис)

В.О. Скачков
(ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер  (підпис)

С.В. Бушні
(ініціали та прізвище)

АНОТАЦІЯ

Морозов А.А. Аналіз технології твердофазного способу отримання феросплавів.

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 сучасний стан виробництва та використання феросплавів. Досліджено фізико-хімічні та технологічні особливості виробництва феромарганцю. Визначено раціональні шляхи утилізації відвальних шлаків. Розглянута можливість використання шахтної печі з індукційним нагрівом для твердофазного процесу отримання феросплавів.

Ключові слова: ФЕРОСПЛАВИ, ТВЕРДОФАЗНИЙ ПРОЦЕС, ШАХТНА ПІЧ, ФЕРОМАРГАНЕЦЬ, ВІДВАЛЬНІ ШЛАКИ, ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ.

ANNOTATION

Morozov A.A. Analysis of the technology of the solid-phase method for producing ferroalloys.

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. Jumps. Engineering Institute of Zaporizhzhya National University. Faculty of Metallurgy, Department of Metallurgy, 2020.

The current state of production and use of ferroalloys is analyzed. The physicochemical and technological features of ferromanganese production are investigated. Rational ways of disposal of waste slag are determined. The possibility of using a shaft furnace with induction heating for the solid-phase process for producing ferroalloys is considered.

Keywords: FERRO ALLOYS, SOLID-PHASE PROCESS, MINING FURNACE, FERROMARGANESE, DUMPING SLAGS, THERMODYNAMIC ANALYSIS

АННОТАЦИЯ

Морозов А.А. Анализ технологии твердофазного способа получения ферросплавов.

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.

Проанализировано современное состояние производства и использования ферросплавов. Исследованы физико-химические и технологические особенности производства ферромарганца. Определены рациональные пути утилизации отвальных шлаков. Рассмотрена возможность использования шахтной печи с индукционным нагревом для твердофазного процесса получения ферросплавов.

Ключевые слова: ФЕРРОСПЛАВЫ, ТВЕРДОФАЗНЫЙ ПРОЦЕСС, ШАХТНАЯ ПЕЧЬ, ФЕРРОМАРГАНЕЦ, ОТВАЛЬНЫЕ ШЛАКИ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1 ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФЕРОСПЛАВІВ.....	11
1.1 Характеристика та область застосування феросплавів.....	11
1.2 Основні галузі використання сплавів кремнію.....	12
1.3 Фізико-хімічні властивості кремнію.....	13
1.4 Застосування середньовуглецевого феромарганця.....	20
1.5 Вплив легуючих елементів і домішок на властивості сталі.....	22
1.6 Використання комплексних феросплавів для розкислення сталі.....	23
Висновки до розділу 1.....	26
РОЗДІЛ 2 ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ФЕРОСПЛАВІВ.....	27
2.1 Фізико-хімічні та технологічні особливості виробництва середньовуглецевого феромарганцю.....	27
2.2 Термодинамічний аналіз відновлення оксидів кремнію.....	33
2.3 Термодинаміка фазової рівноваги в системі Fe - Si - O – C.....	39
2.4 Розрахунок шихтових матеріалів для виплавки феросиліцію.....	44
2.5 Визначення раціональних шляхів утилізації відвальних шлаків металевого марганцю.....	52
2.6 Огляд сучасних напрямків утилізації дрібних фракцій марганцевих сплавів.....	56
2.7 Хімічний і гранулометричний склад дрібних фракцій марганцевих сплавів.....	57
Висновки до розділу 2.....	60
РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ Al_2O_3 НА ПОЛІМОРФНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ ШЛАКУ.....	61
3.1 Основні напрями розвитку виробництва легуючих і розкислюючих матеріалів з використанням нових технологічних схем.....	61

3.2 Шахтна піч з індукційним нагрівом.....	72
Висновки до розділу 3.....	77
ВИСНОВКИ.....	78
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	79

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 $\sim 11\%$. Додатки 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 проведення аналізу способів отримання феросплавів, дати оцінку термодинамічним та технологічним особливостям отримання феросплавів в умовах твердо фазних реакцій, дослідити механізми твердофазних реакцій.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно вирішити такі завдання:

1. Проаналізувати сучасний стан виробництва та використання феросплавів.
2. Дослідити фізико-хімічні та технологічні особливості виробництва феромарганцю.
3. Визначити раціональні шляхи утилізації відвальних шлаків.
4. Розглянути можливість використання шахтної печі з індукційним нагрівом для твердофазного процесу отримання феросплавів.

Об'єкт дослідження: фізико-хімічні особливості процесу отримання феросплавів.

Предмет дослідження: технологія процесу отримання феросплавів в умовах твердо фазних процесів.

Методи дослідження: термодинамічний аналіз в системі Fe-Si-O-C, хімічний та гранулометричний аналіз техногенних відходів.

Наукова новизна:

1. Встановлено умови фазової рівноваги в системах Fe-Si-O-C.
2. Розроблено раціональні шляхи утилізації відвальних шлаків.
3. Встановлено механізми твердофазного способу отримання феросплавів в індукційних печах.

Практичне значення:

1. Проведено розрахунок шихтових матеріалів для отримання феросплавів на основі відвальних шлаків.
2. Розроблена технологія отримання феросплавів шляхом твердофазних відновлювальних реакцій в шахтних індукційних печах.

Апробація результатів роботи: результати досліджень, які включено до кваліфікаційної магістерської роботи, доповіли 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, списку використаних джерел з 43 найменувань, викладена на 83 сторінках машинописного тексту, включаючи 7 рисунків, 24 таблиці.

РОЗДІЛ 1 ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФЕРОСПЛАВІВ

1.1 Характеристика та область застосування феросплавів

Оксид кремнію, SiO_2 , має кислотні властивості, тобто при з'єднанні з воднем утворює кислоту (SiO_3).

Кремній є одним з найпоширеніших елементів в земній корі і займає 2-е місце після кисню.

У чистому вигляді кремній був отриманий в 1811р при пропусканні парів фтористого кремнію (SiF_4) над нагрітим калієм.

Основні властивості кремнію і заліза, які є основними складовими феросиліцію:

З залізом кремній сплавляється в будь-яких співвідношеннях. Утворює одну стійку хімічну сполуку - моносиліцид заліза FeSi , що містить 33,3% кремнію і 66,7% заліза. Інші сполуки заліза (Fe_3Si_2 , Fe_2Si_5) нестійкі і розкладаються при високих температурах.

Виходячи з цього склад феросиліцію наступний:

- низькокремнистий феросиліцій ФС 20 і ФС 25 являє собою суміш моносиліцида заліза і чисте залізо;
- решті феросиліцій, ФС 45 ÷ ФС 90 являє собою суміш моносиліцида заліза і чистого кремнію.

Щільність феросиліцію залежить від вмісту в ньому кремнію. Цією особливістю користуються для визначення вмісту кремнію в сплаві об'ємним методом.

Питома вага феросиліцію по маркам сплаву:

% Si: 45, 65, 75, 90;

щільність, кг / м³: 5,15; 3,76; 3,27; 2,55.[3]

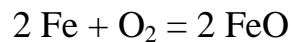
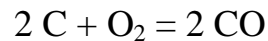
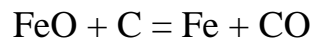
1.2 Основні галузі використання сплавів кремнію

В даний час витрата феросиліцію становить близько 7 кг ФС 45 на кожну тону виплавленої сталі.

Виплавлений в доменних печах чавун має високий вміст вуглецю, (3% і більше) внаслідок чого він крихкий і розтріскується при ударах.

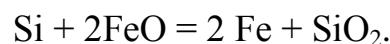
Для перетворення чавуну в сталь необхідно видалити з нього зайвий вуглець. З цієї мети в сталеплавильну піч після розплавлення завантаженої шихти проводять, так званий «КІП», тобто випал вуглецю за рахунок продувки ванни киснем, або за рахунок завантаження залізної руди.[1]

При цьому відбуваються такі реакції:



Тобто поряд з окисненням вуглецю відбувається окиснення заліза. Оксид заліза розчиняється в рідкій сталі і різко знижує її міцність.

Для видалення кисню з ванни сталі здійснюють її розкиснення, тобто завантажують в рідку сталь феросиліцій. Кремній феросиліцію вступає в реакцію з киснем:



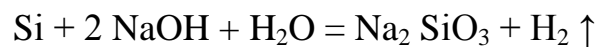
Відновлене залізо залишається в ванні сталі, а окислений кремній спливає в шлак, тим самим очищаючи сталь від кисню.

Для легування сталі. У звичайній конструкційної сталі міститься 0,3÷0,5% кремнію. Добавка в сталь 1,3÷2% кремнію підвищує межу

гнучкості і пружності сталі і забезпечує високий ударний опір. Такі сталі використовуються для виготовлення ресорів і пружин.

Сталі з вмістом 2,5÷4,2% кремнію мають невеликий залишковий магнетизм, мають низькі втрати при перемагнічванні. З таких сталей виготовляють сердцевини трансформаторів і ротори динамомашини та електродвигунів.

Значна кількість висококремнистого феросиліцію використовують для отримання водню за реакцією:



Технічно чистий кремній використовують для отримання кременистих бронз, тобто ливарних сплавів.[19]

Ферросилицій марки ФС 90 використовують в хімічній промисловості для отримання чотирихлористого кремнію, який є наповнювачем при виробництві пластмас.

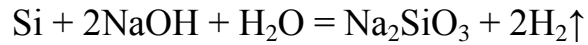
Значна кількість феросиліцію марок ФС 65 і ФС 75 використовують для виплавки лігатур і модифікаторів, тобто сплавів заліза і кремнію з магнієм, титаном, міддю, барієм, кальцієм, алюмінієм, ванадієм та ін.

Лігатури і модифікатори використовують при виплавці високоякісних сталей і модифікованого (ковкого) чавуну, який в ряді випадків замінює сталь, будучи набагато дешевшим.[2]

1.3 Фізико-хімічні властивості кремнію

За поширеністю в природі кремній поступається тільки кисню. При кімнатній температурі кремній хімічно досить інертний. Він активно реагує з фтором, утворюючи летуче з'єднання SiF_4 , тоді як кислоти на кремній зазвичай не діють. Винятком є азотна кислота в суміші з фтористоводородної. Суміш цих кислот перетворює кремній в SiF_4 . [20]

З розчиненими і розплавленими лугами кремній, реагує досить легко. З першими реакція описується рівнянням



Для кремнію характерна дуже висока стійкість його зв'язку з киснем. Основні структурні одиниці кисневих з'єднань кремнію - SiO₄, поєднуючись різним чином, утворюють все різноманіття природних кисневих з'єднань кремнію і найважливіших синтетичних матеріалів, в тому числі і неорганічних полімерів.

Кремній здатний давати з'єднання з металами - силіциди. Найбільш важливими з них є силіциди заліза, марганцю, хрому, молібдену, цирконію. Це властивість кремнію широко використовується в технології виробництва низьковуглецевих феросплавів, а також при відновленні лужноземельних і трудновідновних металів (Ca, Mg, Zr, Al і ін.).[28]

Сплави кремнію з залізом вивчені П.В. Гельд і його школою, особливу увагу було звернуто на частину системи Fe - Si, що відноситься до сплавів з його високим вмістом кремнію. Це пов'язано з тим, що, як видно з діаграми Fe - Si (рисунок 1.1), в сплавах цього складу відбувається цілий ряд перетворень, що впливає на якість феросиліцію різних марок. Так, дисиліцида FeSi₂ стабільний тільки при низьких температурах 1213- 1255 К.[21]

При високих температурах стійка його високотемпературна модифікація - лебоїт. Зміст кремнію в цій фазі коливається в межах 53 - 56%. Надалі лебоїт будемо позначати хімічною формулою Fe₂Si₅

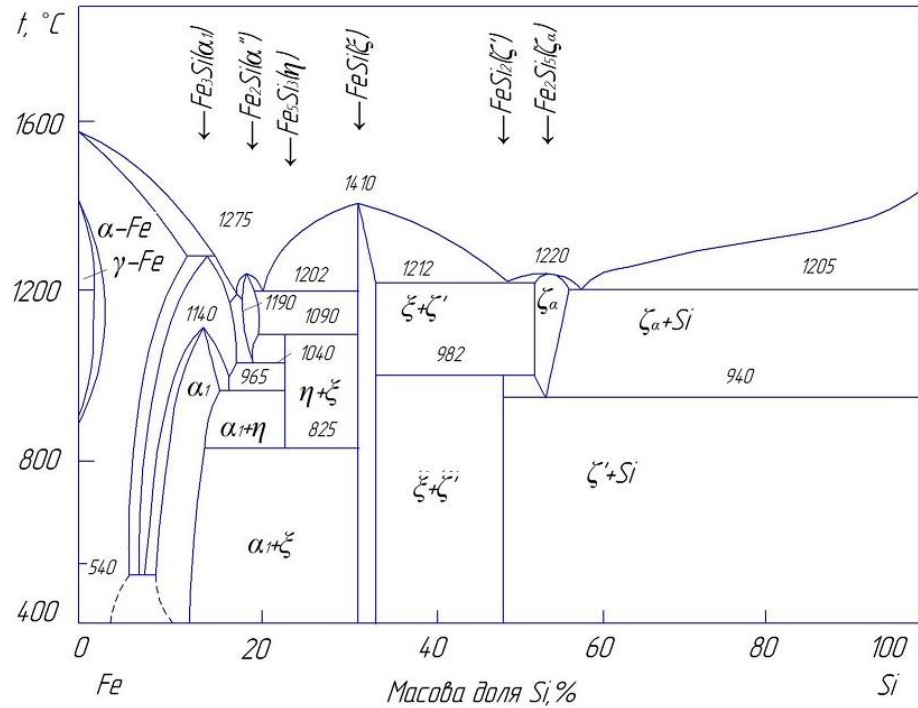
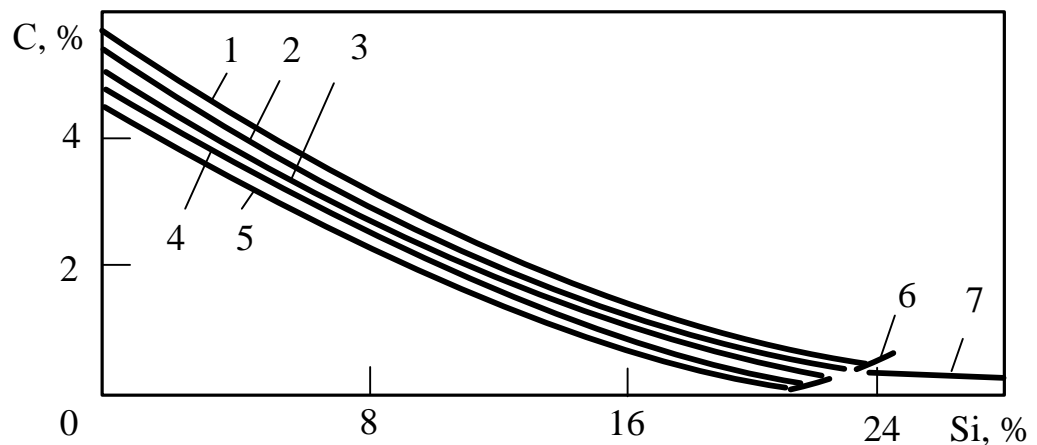


Рисунок 1.1 - Діаграма стану системи Fe - Si

Термодинамічні властивості сплавів Fe-Si (теплота змішання, активність, розчинність вуглецю) вивчені досить докладно. Відомості про розчинність вуглецю в сплавах Fe-Si наведено на рисунку 1.2.



1 - 1973 К; 2, 7 - 1873 К; 3 - 1773 К; 4 - 1673 К; 5 - 1573 К;
6 – насиченість С; 7 – рівновага SiC

Рисунок 1.2 - Розчинність вуглецю в сплавах Fe-Si

Система Si-O. Діаграма стану системи - представлена на рисунку 1.3.

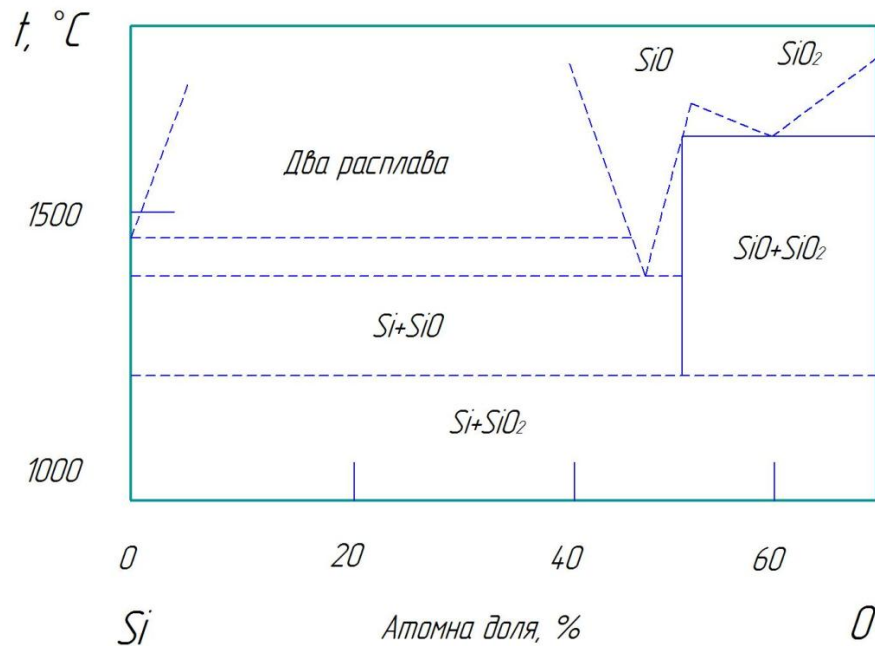


Рисунок 1.3 – Діаграма стану системи Si-O

Знання цієї системи дуже важливо, оскільки кисневі сполуки кремнію є основними компонентами феросплавних шихт і входять до складу шлакових розплавів при отриманні феросплавів. В системі SiO відомі два кисневі сполуки кремнію - кремнезем SiO_2 і монооксид SiO.[17]

У природі кремній представлений тільки кремнеземом SiO_2 . Це з'єднання кремнію відрізняється:

високою твердістю (за шкалою Мооса) і тугоплавкістю ($T_{\text{пл}} = 1996 \text{ K}$);

високою температурою кипіння ($T_{\text{кип}} = 3532 \text{ K}$). Тиск пар кремнезему може бути описано рівняннями (Па)

$$\lg P_{\text{SiO}_2} = - 29700/T + 13,703 \quad (T < 1996 \text{ K});$$

$$\lg P_{\text{SiO}_2} = - 28580/T + 13,146 \quad (T > 1996 \text{ K});$$

Таблиця 1.1 - Модифікації кремезному при різних температурах

	1143 К		1743 К		1996 К	
α-кварцит	→	α-тридиміт	→	α-кристобалит	→	расплав
↑↓ 2,60 г/см ³ 846 К		↑↓ 2,30 г/см ³ 436 К		↑↓ 2,21 г/см ³ 423 - 548 К		↑↓
β-кварц 2,65 г/см ³		β-тридиміт ↑↓ 390 К		β-кристобалит		скло
		γ-тридиміт				

Особливістю модифікаційних перетворень SiO_2 є те, що вони супроводжуються значними змінами щільності і об'єму речовини, що може викликати розтріскування і подрібнення породи; високою схильністю до переохолодження. Тому є можливість в результаті швидкого охолодження зафіксувати структуру як рідкого розплаву (скло), так і високотемпературних модифікацій α-кристобалита і тридиміт. Та навпаки, при швидкому нагріванні можна розплавити кварц, минаючи структури тридиміту і кристобалиту. Температура плавлення SiO_2 при цьому знижується приблизно на 100 град ;[15]

Високий електроопір. Наприклад, при 293 К воно становить $1 \cdot 10^{12}$ Ом · м. Однак з підвищенням температури електроопір SiO_2 знижується, а в рідкому стані кремнезем - непоганий провідник;[27]

Висока в'язкість . Так, при 2073 К в'язкість дорівнює $1 \cdot 10^4$ Па · с, а при 2273 К - 280 Па · с. Останнє, на думку Н.В. Соломіна, пояснюється тим, що SiO_2 , подібно органічним полімерам, здатний утворювати ланцюжки, які при 2073 К складаються з 700, а при 2273 К - з 590 молекул SiO_2 ;

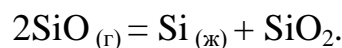
Високою термічною стійкістю. Енергія Гіббса освіти SiO_2 з елементів з урахуванням агрегатного їх стану описується рівняннями

$$\Delta G^{298-1690} = - 908690 + 175,65T;$$

$$\Delta G^{1690-1996} = -946250 + 197,88T;$$

$$\Delta G^{1996-3000} = -927410 + 188,46T.$$

Монооксид кремнію SiO виявлений в 1895 р Поттером в газовій фазі електропечей. В даний час надійно встановлено, що SiO існує і в конденсованих фазах. За дослідженнями П.В. Гельда, оксид відрізняється невисокою щільністю (2,15 г / см³), високим електроопіром (105 - 106 Ом · м). Конденсований оксид крихкий, його твердість за шкалою Мооса близько п'яти. Температура плавлення внаслідок високої його летючості експериментально визначити не вдалося. За даними О. Кубашевского, вона дорівнює 1875 К, на думку Бережного - 1883 К. Монооксид кремнію має склоподібний злам, його колір змінюється від білого до шоколадного, що пов'язано, ймовірно, з його окисленням киснем повітря. Термодинамічно стабільний оксид тільки при високих температурах (T > 1773 К) у вигляді SiO (г). При охолодженні (T < 1773 К) оксид диспропорціонує по реакції



Температуру кипіння SiO можна орієнтовно оцінити з рівняння

$$\lg P_{\text{SiO}} = -16790/T + 10,146.$$

Газоподібний оксид кремнію термодинамічно дуже стійкий. Енергію Гіббса його освіти можна описати рівняннями

$$\Delta G^{1000-1690} = -106840 - 78,9T;$$

$$\Delta G^{1690-3000} = -165300 - 44,52T;$$

З яких видно, що хімічна міцність SiO подібно CO з ростом температури підвищується, що робить його прекрасним відновником для багатьох речовин.[14]

З вуглецем кремній утворює карбід кремнію SiC. Карбід кремнію, як і SiO, є одним з проміжних сполук, що утворюються в ході відновлення SiO₂. Карбід відрізняється високою температурою плавлення.[30]

Карбід існує у вигляді двох модифікацій - кубічної ізотермічної β-SiC і гексагональної високотемпературної α-SiC. В феросплавних печах зазвичай зустрічається лише β-SiC. Як показали розрахунки енергія Гіббса освіти SiC описується рівняннями

$$\Delta G^{298-1690} = - 71990 + 8,37T,$$

$$\Delta G^{1690-3000} = - 12260 + 38,39T,$$

які помітно відрізняються від даних. З цих рівнянь випливає, що карбід термічно стійкий до 3194 К. За фізичними властивостями карбід відрізняється високою твердістю (~10), високим електроопору (при 1273 К $\rho \approx 0,13 \cdot 10^4$ мкОм³м), підвищеною щільністю (3,22 г / см³) і високою стійкістю як в відновної, так і в окислювальному атмосфері.[12]

За зовнішнім виглядом чистий карбід безбарвний, має напівпровідниковими властивостями, які зберігаються і при високих температурах. Технічний карбід кремнію містить домішки і тому забарвлений в зелений або чорний колір. Так, зелений карбід містить 0,5 - 1,3% домішок (0,1 - 0,3% C, 0,2 - 1,2% Si + SiO₂, 0,05 - 0,20% Fe₂O₃, 0,01 - 0,08% Al₂O₃ і ін.). У чорному карбіді вміст домішок більш високий (1 - 2%).[1]

1.4 Застосування середньовуглецевого феромарганця

По хімічному складу і фізичним властивостям сплави середньовуглецевого феромарганця повинні задовольняти вимогам ДСТУ 3547-97 приведеним даним в таблиці 2.1.

Таблиця 1.2 - Марки і хімічний склад середньовуглецевого феромарганця

Групи	Марка основного сплаву	Масова доля, %					
		Mn	C	Si	P		S
					A	Б	
не більш							
Середньо вуглецевий	ФМн88	понад 85,0 до 95,0 включно	2,0	3,0	0,1	0,40	0,02

Феромарганець виготовляють в шматках масою не більше 20 кг або в подрібненому виді. Подрібнений феромарганець по класах крупності відповідно до таблиці 1.3.

На вимогу споживача феромарганець виготовляють з масовою долею вуглецю марки ФМн88 до 1% через 0,5%, фосфору класу Б марки ФМн88 до 0,1% через кожні 0,05%.

Таблиця 1.3 - Класи крупності феромарганця

Клас крупності	Розмір шматків, мм	Масова доля продукту в партії, % не більше		Максимальний розмір надрешеточного продукту, мм
		надрешіткою	підрешіткою	
1	20 - 200	10	10	315
2	20 - 100	10	10	200
3	5 - 100	10	10	200
4	5 - 100	10	10	100

На поверхні феромарганця не повинно бути чужорідних матеріалів. Допускаються сліди протипригарних матеріалів (вапна, піску та ін.), шлакової плівки і виділення графіту.

На 10% шматків феромарганця від маси партії допускається шлакова плівка і одиничні шлакові включення.

Застосування середньовуглецевого феромарганця ФМн88

Феромарганець середньовуглецевий застосовується для легування і розкислювання сталей, сплавів, активно з'єднується з киснем і сіркою, є розкислювачем і десульфуратором рідкої сталі.

Як легуюча добавка середньовуглецевий феромарганець виявляє подрібнюючу дію на структуру сталі і збільшує глибину проникнення. Опір атмосферної корозії сильно збільшується при вмісті марганцю більше 10%. Інструментальні сталі містять до 0,4% марганцю, конструкційні - до 0,6% марганцю. Марганець входить також до складу багатьох кольорових сплавів, а також використовується в хімічній промисловості. [3]

1.5 Вплив легуючих елементів і домішок на властивості сталі

Якість сталі визначається вмістом шкідливих домішок. Основні шкідливі домішки - це сірка і фосфор. Так само до шкідливих домішок відносяться гази (азот, кисень, водень).

Сірка - шкідлива домішка - потрапляє в сталь головним чином з початковою сировиною - чавуном. Сірка нерозчиняема в залізі, вона утворює з ним з'єднання FeS - сульфід заліза, при взаємодії із залізом утворюється евтектика ($Fe + FeS$) з температурою плавлення $988^{\circ}C$. Тому при нагріві сталевих заготовель для пластичної деформації вище $900^{\circ}C$ сталь стає крихкою. При гарячій пластичній деформації заготівля руйнується. Це явище називається червоноламкістю.

Фосфор потрапляє в сталь головним чином, також з початковим чавуном. До 1,2% фосфор розчиняється у фериті, зменшуючи його пластичність.

Розташований поблизу меж фосфор підвищує температуру переходу в крихкий стан (холодноламкість). Тому фосфор, як і сірка, є шкідливою домішкою, вміст його у вуглецевій сталі допускається до 0,050%.

Приховані домішки:

Так називають присутні в сталі гази - азот, кисень, водень - зважаючи на складність визначення їх кількості. Гази потрапляють в сталь при її виплавці. У твердій сталі вони можуть бути присутніми, або розчиняючись у фериті, або утворюючи хімічну сполуку (нітрид, оксиди). Гази можуть знаходитися і у вільному стані в різних несплошностях.

Навіть у дуже малих кількостях азот, кисень і водень сильно погіршують пластичні властивості сталі [4].

1.6 Використання комплексних феросплавів для розкислення сталі

Комплексні феросплави, типу ферросілікомарганецалюмінія (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, і, по-друге, за рахунок підвищення розкислюючої здатності сильних розкислювачів в присутності слабких. Так за даними [6] марганець підвищує розкислюючу здатність кремнію. У таблиці 1.4 наведені рівноважні з кремнієм концентрації кисню в металі без марганцю і при 0,4% марганцю.

Таблиця 1.4 - Дані розкислюючої здатності кремнію в присутності марганцю і без нього

Різні 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 розкислювальна 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:



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

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

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 якої може характеризувати розкислювальну здатність елемента Me

$$K = ([\% \text{ Me}]^x [\% \text{ O}]^y) / a_{\text{Me}_x\text{O}_y} \quad (1.5)$$

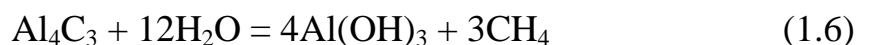
при $[\% \text{ Me}] = \text{const}$ концентрація кисню повинна знижуватися.

Крім того, спільна і одночасна дія двох і більше розкислювачів призводить до можливості утворення легкоплавких складних оксидних включень, які легко віддаляються 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 феросілікомарганцю марки МнС17, що містить 15,1-20,0% кремнію, вміст алюмінію має становити 2,0-4,5%.

Досвід застосування феросілікомарганцюалюмінію 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 сплав кремній-марганець-алюміній, який містить 1,0-3,5% алюмінію, через 3-14 хв плавку випускають в ківш, і по ходу наповнення ковша вводять решту кількість марганцю в 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% (абс.) і 8,85% (абс.) відповідно, а також знизити брак стосовно включень і дефектів поверхні. Ще одним способом [11] також пропонується для розкислення рейкової сталі використовувати ферросілікомарганецьалюміній в кількості 5-14 кг / т сталі, який задається в піч.

Висновки до розділу 1

1. Надо аналіз структури феросплавів, рівноважного стану системи залізо-кремній, кремній-кисень. Визначено способи використання феросплавів.

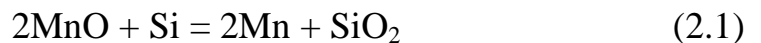
2. Проведено аналіз та встановлено вплив легуючих елементів та домішок на властивості сталей.

3. Запропонована можливість використання комплексних феросплавів для розкислення сталей. Розкрито фізико-хімічні процеси, які супроводжують процес розкислення сталей.

РОЗДІЛ 2 ОСОБЛИВОСТІ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ФЕРРОСПЛАВІВ

2.1 Фізико-хімічні та технологічні особливості виробництва середньовуглецевого феромарганцю

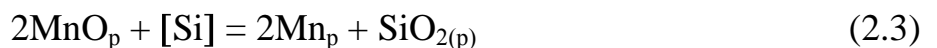
Рафінований феромарганець отримують відновленням оксидів безфосфористого марганцевого шлаку кремнієм силікомарганця у присутності вапна що зв'язує кремнезем в міцні силікати. При взаємодії чистих компонентів по реакції:



те залежність зміни енергії Гіббса від температури має вигляд:

$$\Delta G_t^0 = -103120 + 35,44 T \text{ Дж/моль.} \quad (2.2)$$

В результаті термодинамічних розрахунків для реакції:



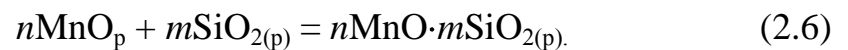
що враховує взаємодію компонентів в металевій фазі при утворенні 1% -ного розчину кремнію в марганці, отримано наступне вираження зміни енергії Гіббса:

$$G_t^0 = -98680 + +111,94 T + 13,55 T \lg T - 19,85 \times 10^{-3} T^2. \quad (2.4)$$

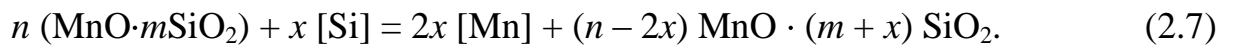
Апроксимація цієї залежності, прямолінійної для інтервалу 1200 – 1700⁰С, дає

$$\Delta G_t^0 = -47000 + 91,45 T. \quad (2.5)$$

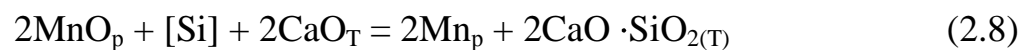
Оскільки силікотермічне отримання марганцю засноване на відновленні марганцю малофосфористого шлаку (60 – 62% MnO, 26 – 27% SiO₂) кремнієм передільного силікомарганця (28% Si), у термодинамічних розрахунках слід враховувати теплоти змішення оксидів в шлаку по реакції:



Відновлення MnO кремнієм можна представити наступним рівнянням:

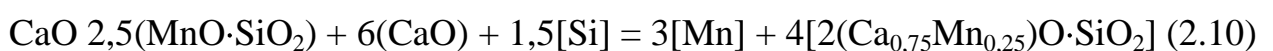


Введення оксиду кальцію покращує термодинамічні умови протікання процесу, зрушуючи його у бік повнішого витягання марганцю і виходу металу. Для реакції



$$\Delta G_{1500-1600}^0 \text{ } ^\circ\text{C} = 18480 + 86,47T. \quad (2.9)$$

Добавка CaO в систему MnO - SiO₂ призводить до збільшення теплового ефекту реакції відновлення MnO кремнієм. Термодинамічні дослідження і експериментальне вивчення реакції відновлення MnO кремнієм в присутності:



основною, що являється, при силікотермічному отриманні середньовуглецевого феромарганця, показали, що, якщо забезпечується потрібний стандартом вміст кремнію в металі не більше 0,8 - 1,8%, рівноважна концентрація MnO знаходиться на рівні 15 - 17% при основності шлаку $(CaO + MgO)/(SiO_2) = 1,5 \div 1,6$ і кратності 3,6 - 3,8. Це є однією з головних причин великих втрат марганцю (35 - 40%) при отриманні середньовуглецевого феромарганця силікотермічним способом.[2]

Виплавку середньовуглецевого феромарганця ведуть в печах, що нахилиються і обертаються, потужністю 5 - 7 МВА з периклазовою футеруванням наступними способами:

- з використанням твердого силікомарганця;
- із застосуванням рідкого силікомарганця;
- на твердих компонентах шихти;
- на рідких компонентах шихти (окрім вапна).

Пропонується спосіб виробництва середньовуглецевого феромарганцю із застосуванням рідких компонентів шихти.

Виплавка феромарганцю ведеться періодичним процесом і складається з наступних періодів:

- заправка ванни;
- заливки рідкого шлаку з добавкою твердого (при необхідності);
- набір навантаження і завантаження вапна;
- заливка рідкого силікомарганцю;
- розплавлення шихти (рафінування, продування);
- випуск плавки.

Для виробництва середньовуглецевого феромарганцю використовують наступні шихтові матеріали:

1 Шлак марганцевий передільний марки ШМП 78Б, що задовольняє вимогам СТП 144-2-04.06-97.

Марка і хімічний склад шлаку марганцевого малофосфористого передільного повинні відповідати вимогам, вказаним в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 - Марка і хімічний склад шлаку марганцевого малофосфористого передільного

Марка шлаку	Масова доля, %		
	Марганцю	Фосфору класів	
		А	Б
	не менше	не більш	
ШМП 78	30	0,013	0,017

Шлак марганцевий для виплавки феромарганцю використовується в рідкому виді або подрібненим в шматках не більше 80 мм.

Не допускається наявність видимих металевих королеків, шматків з гарнісажа ковшів і інших чужорідних матеріалів.

2 Силікомарганець марки МнС17, згідно ГОСТ 4756-77, а с 01. 07. 1998г.-ДСТУ 3548-97

По хімічному складу силікомарганець передільний повинен відповідати вимогам, вказаним в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 - Марка і хімічний склад силікомарганця

Марка основно го сплаву	Масова доля, %					
	Кремнію	Марганцю	Вуглецю	Фосфату класів		Сірки
				А	Б	
	не менше			не більш		
МнС25	св.25,0	60,0	1,5	0,05	0,25	0,03
МнС22	св.20,0 до 25,0 вкл	65,0	1,0	0,10	0,35	0,03
МнС17	св.15,0 до 20,0 вкл	65,0	2,5	0,10	0,60	0,03
МнС12	св.10,0 до 15,0 вкл	65,0	3,5	0,10	0,60	0,03

На вимогу споживача силікомарганець класу Б виготовляють з масовою долею фосфору через кожні 0,05%, в марці МнС25 до 0,05%, в марці МнС22 до 0,10%, в марці МнС17 до 0,10%, в марці МнС12 до 0,20%.

Силікомарганець виготовляють в шматках масою не більше 20 кг або в подрібненому виді.

3. Вапно марки ИФ- 2 по ТУ 14-16-42-90

По хімічному складу вапно виготовляють двох сортів (1 і 2), які повинні задовольняти вимогам, вказаним в таблиці 2.3.

Таблиця 2.3 - Марка і хімічний склад вапна ИФ-2

Марка	Сорт	Масова доля, %				
		CaO _{заг} не менше	SiO ₂ не більше	S не більш	P не більш	ПП не більш
ИФ-2	1	90	2,0	0,08	0,03	7
	2	85	2,5	0,08	0,03	11

Рідкий малофосфористий шлак подається в сталевих ковшах і зважується вагами розливних кранів. При недостатці рідкого шлаку на плавку, перед заливкою його, в піч завантажуються тверда частина шлаку.

Заливка рідкого силікомарганця виробляється до або після розплавлення шихти. Рішення приймає старший майстер (майстер) залежно від стану футерування.

У тому і іншому випадку під струмінь металу задаються тверді підкладки з числа складових шихти, що понизить вірогідність підривання подини.

Щоб уникнути підривання подини, роз'їм електроенергії до заливки силікомарганця не повинен перевищувати 6000 кВт·ч.

Розплавлення шихти виробляється на максимальній потужності, з рівномірним навантаженням на електродах. Під час розплавлення шихти виробляється поступове зіштовхування вапна до електродів для прискорення плавлення.

Продування ванни починається за 20 - 25 хв. до кінця плавки за умови повного розчинення вапна в шлаку. Перед перемішуванням ванни стислим повітрям обов'язково піднімаються електроди.

Перед продуванням ванни береться перша проба металу для візуального визначення вмісту кремнію в ній. Проби відбираються сталевією ложкою і розливаються на чавунну плиту. Перше перемішування ванни виробляється однією трубкою при тиску 2 -3 атмосфери. Потім береться друга проба металу. Якщо вміст кремнію не відповідає заданій марці металу, то виробляється вторинне перемішування металу через 5 -6 хвилин. Потім береться третя проба металу і визначається необхідність подальшого продування або ж випуску плавки.

Закінчення плавки визначається аналізом металу, станом ванни і витратою електроенергії залежно від ваги залитого шлаку.

Готовність плавки до випуску визначається по пробі, узятій з ванни. Відповідальними за випуск якісного металу є плавильник і майстер, причому дозвіл на випуск дає майстер з фіксацією в журналі. Кількість випусків за зміну визначається витратою електроенергії.

Під кожен випуск на печах 5 МВА заготовлюється 4 - 5 ковшів, місткістю 2 м³, які встановлюються каскадно; на печі 7 МВА - 2 ковши місткістю 5 м³. Для збереження ковша від прогару, перший ківш для прийому сплаву встановлюється під льотку з шлаковим гарнісажем до рівня носка; другий, третій і четвертий ковші - порожні, політі вапняним розчином за допомогою спеціального пристрою, носки ковшів обмазуються розчином периклазового порошку в рідкому склі, в співвідношенні 2:1.

Тривалість випуску складає 10 - 15 хвилин. Після випуску з печі основної маси шлаку, на льотку зсередини печі додатково задається 50 - 70 кг

вапна. Цим досягається додаткове рафінування металу від кремнію. Рішення про проведення додаткового, позапічного рафінування приймає старший майстер за результатами візуального визначення кремнію в металі.

Після заповнення 2/3 висоти другого або третього ковша поверхня його з метою теплоізоляції, засипається шаром порошкоподібного відвального шлаку завтовшки 20 - 25 мм. При необхідності (появи червоних смуг по периметру кірки або плям в результаті гойдання ковша при перестановках) виробляється додаткова засипка місць почервоніння поверхні.

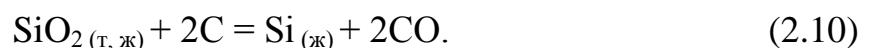
Після повного виходу металу і шлаку піч повертається в нормальне положення і готується для проведення наступної плавки.

Закладення льотки, як правило, виробляється після завантаження вапна. Льотка закладається переклазовою крупкою або щебенем шлаку силікомарганця, як можна глибше і щільніше.

Розливання металу виробляється в розливній камері в піддони. Забороняється розливати в піддони, що мають глибокі тріщини. Залишки металу після розливання зливаються в окремо приготований ківш для наступної переплавки.

2.2 Термодинамічний аналіз відновлення оксидів кремнію

При вуглецевотермічному виробництві кремнію, кременистих феросплавів і карбіду відновником є вільний вуглець. Джерелом кремнію при такому виробництві є чистий кварц або кварцит з високим вмістом кремнезему (> 97%). У зв'язку з тим, що розчинність вуглецю в кремнії невелика, а кремній розчиняється в кремнезему, відновлення SiO_2 , в цих умовах описується реакцією



Ця реакція була детально вивчена, в результаті чого твердо встановлено, що стосовно кременистим феросплавів реакція (2.10) описує тільки стехіометрію процесу. Відновлення ж кремнію вуглецем протікає за складною схемою з утворенням проміжних газоподібних і конденсованих сполук [10].

Константа реакції (2.10) відповідно до закону діючих мас може бути описана рівнянням.

$$K_p = \frac{\alpha_{Si} P_{CO}^2}{\alpha_{SiO_2} \alpha_C^2}$$

Вона для температур феросплавного виробництва з використанням відомого вислову - $RT \ln K_p = \Delta G$ і рівнянь енергії Гіббса

$$\Delta G^{1700-2000} = 709870 - 365,44T;$$

$$\Delta G^{2000-2700} = 683470 - 352,42T;$$

З рівнянь енергії Гіббса і константи слідує, що реакція (2.10) - типова ендотермічна реакція. Для таких реакцій характерні зменшення енергії Гіббса з підвищенням температури і збільшення константи. Реакція (2.10) в сторону відновлення кремнію буде термодинамічно можливою після того, як енергія Гіббса стане негативною ($\Delta G < 0$), а константа $K_p = 1,0$. У зв'язку з тим, що в реакції (2.10) беруть участь чисті речовини, а кремній як з другим продуктом реакції, так і з вихідними речовинами (SiO_2 , C) розчинів не утворює,

$$a_C = 1, K_p = P^{CO}, \alpha_{SiO_2} = 1$$

У цих умовах відновлення можливе лише тоді, коли P_{CO} буде перевищувати зовнішній тиск. З рівнянь енергії Гіббса, константи реакції

нескладно знайти температуру, вище якої реакція (2.10) може протікати в сторону отримання кремнію. Для цього необхідно прийняти відповідно

$$\Delta G^0 = 0, K_{p(1)} = 1, P_{CO} = 101,325 \text{ кПа.}$$

Вирішуючи рівняння, отримаємо, що реакція (2.10) стає термодинамічно можливою при $T > 1942 \text{ К}$. Цю температуру феросплавщини зазвичай називають теоретичною температурою початку реакції.[1]

При цій температурі рівноважний для реакції (2.10) тиск P_{CO} стає рівним атмосферному, а при більш високих температурах перевищує його. Останнє переконливо впливає з результатів розрахунків, наведених нижче:

Таблиця 2.4 - Рівноважний тиск при різних температурах

T, К	1850	1900	1942	1950	2000	2100
lg P_{CO}	1,531	1,795	2,006	2,045	2,2825	2,724
P_{CO} , кПа	33,9	62,3	101,325	110,7	191,3	529,0

Видно, що при температурі на 50 - 100 К вище теоретичної температури початку реакції тиск виділення P_{CO} буде в 1,9 - 3 рази перевищувати атмосферний. Отже, реакція (2.10) термодинамічно можлива при нагріванні вихідних речовин більш 1942 К, а при температурах на 50 - 100 К вище її повинна протікати з великою швидкістю. Однак дослідження продуктів взаємодії SiO_2 з вуглецем, а також вивчення швидкості реакції (2.10) показали, що навіть при температурі, на 100 К перевищує теоретичну температуру її початку, остання протікає вкрай повільно, а в її продуктах кремній не виявляється.

Ймовірно отримати кремній по реакції (2.10) при температурах на 50 - 100 К вище теоретичної температури її початку (1942 К) не вдається з причин, пов'язаних як з властивостями вихідних і одержуваних речовин, так і з особливостями процесів, що протікають при відновленні. Часто в якості

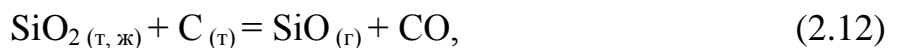
таких чинників призводять те, що кремнезем навіть при температурах на 200 К вище його $T_{пл}$ має виключно високу в'язкість ($\sim 10^4$ Па · с). При високій в'язкості рідкого SiO_2 швидкість його прямої взаємодії з вуглецем по реакції (2.10) невелика. Вона лімітується швидкістю дифузії речовин до поверхні відновлення і швидкістю відведення із зони реакції одного з продуктів - кремнію.

Дійсно, відновлення кремнію значно полегшується, якщо воно здійснюється в присутності розчинника, що видаляє його із зони реакції, наприклад, заліза, як відомо кремній утворює з залізом силіциди: Fe_2Si , $FeSi$, Fe_2Si_5 , Fe_5Si_3 і $FeSi_2$ - з виділенням значної кількості тепла. Так, ентальпія освіти з елементів моносиліцида і дисиліцида настільки значна, що виділяється тепла досить для їх нагрівання на 1000 - 1200 К. У результаті цього відновлення кремнію стає можливим при більш низьких, температурах. Освіта силіцидів, так само як і розчинення кремнію, супроводжується зниженням його активності.[11]

Однак експерименти показують, що в лабораторних умовах отримати не тільки кремній, але і сплави з вмістом 50 - 60% Si не вдається. Щоб з'ясувати причини цього, а також правильно оцінити чинники, що впливають на відновлення кремнію і його механізм, необхідно в комплексі розглянути всі процеси, що протікають при відновленні. Як показали численні дослідження, відновлення кремнезему вуглецем може відбуватися поряд з реакцією (2.10) також по реакціях



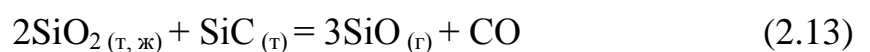
$$\Delta G^0 = 587270 - 326,92T; \lg K_p = - 30670/T + 17,07.$$



$$\Delta G^0 = 660050 - 324,59T; \lg K_p = - 34470/T + 16,95.$$

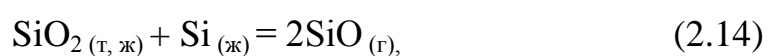
Продуктами взаємодії реакції (2.11) є твердий карбід і газоподібний оксид вуглецю. Реакція (2.11) як і (2.10) - типова ендотермічна. Її енергія Гіббса зменшується з підвищенням температури, а величина константи, навпаки, зростає. В ході реакції (2.12) утворюються два газоподібних продукту (SiO і CO). Ця реакція - реакція газифікації. Вона є типовою ендотермічною. Її енергія Гіббса з підвищенням температури зменшується, а при 2034 К змінює знак на зворотний. Константа K_p , навпаки, зростає, а при 2034 К дорівнює одиниці. Реакції (2.10), (2.11) і (2.12) вважаються основними реакціями при відновленні кремнію. У ході відновлення за даними реакцій утворюються нові конденсовані і газоподібні речовини, які можуть вступати у взаємодію як з вихідними речовинами, так і між собою. Тому на умови відновлення кремнію за реакцією (2.10) можуть впливати не тільки реакції (2.11) і (2.12), а й ціла група супутніх реакцій. Щоб знайти всі можливі супутні реакції, необхідно -попарно розглянути взаємодія продуктів реакцій (2.10), (2.11), (2.12) між собою і з вихідними речовинами - кремнеземом і вуглецем.

Отже, при розгляді рівноваги трьох основних реакцій необхідно додатково враховувати наступні супутні реакції



$$\Delta G^{1690-1996} = 1398300 - 649,95T; \lg K_p = - 73020/T + 33,94;$$

$$2\Delta G^{1996-3000} = 1360620 - 631,86T; \lg K_p = - 71050/T + 32,95;$$

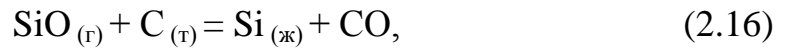


$$\Delta G^{1690-1996} = 615650 - 286,92T; \lg K_p = - 32150/T + 14,98;$$

$$\Delta G^{1996-2700} = 596810 - 277,50T; \lg K_p = - 31165/T + 14,49;$$



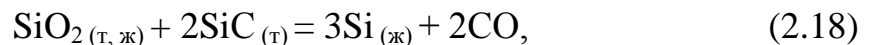
$$\Delta G^T = - 78200 + 0,72T; \lg K_p = 4080/T + 0,040;$$



$$\Delta G^T = 44400 - 37,67T; \lg K_p = - 2320/T + 1,97;$$



$$\Delta G^T = 167000 - 76,06T; \lg K_p = - 8720/T + 3,97;$$



$$\Delta G^{1700-1996} = 949650 - 439,04T; \lg K_p = - 49520/T + 22,926;$$

$$\Delta G^{1996-3000} = 930810 - 429,62T; \lg K_p = 48610/T + 22,43;$$



$$\Delta G^T = - 122600 + 38,39T; \lg K_p = 6420/T - 2,006.$$

Таким чином, при відновленні SiO_2 вуглецем відбувається складний комплекс реакцій, що протікають як в конденсованих, так і в газових фазах. Більшість реакцій, що спостерігаються при відновленні кремнію, є реакціями ендотермічними і протікають тим повніше, чим вище температура. Умови рівноваги як основних, так і супутніх відновленню кремнію реакцій в значній мірі визначаються характером і складом газової фази, що складається в

основному з SiO і CO. Склад утворюються в атмосфері печі в ході углетермічного відновлення кремнезему газових фаз безперервно змінюється. Він залежить від температури процесу і складу конденсованих фаз.[3]

2.3 Термодинаміка фазової рівноваги в системі Fe - Si - O - C

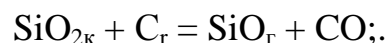
Розглядаємо дану діаграму, так як в сплаві присутнє залізо.

Завдання термодинамічного аналізу процесів відновлення кремнезему вуглецем в присутності заліза зводиться до розгляду фазових рівноваг в системі Fe - Si - O - C з урахуванням процесів розчинення кремнію в залозі. Склад газової фази при цьому обмежується наявністю SiO і CO.

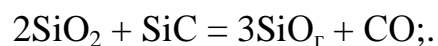
Для аналізу фазових рівноваг в системі Fe - Si - O - C враховують шість реакцій, але замість чистого кремнію враховують розчин кремнію в залізі, а в константі рівноваги активність кремнію в залізі.

Характеристики мінімальної кількості простих реакцій наведені нижче.

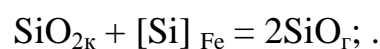
1. Відновлення SiO₂ вуглецем до SiO_{газ}:



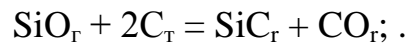
2. Відновлення SiO₂ з карбідом кремнію до SiO_{газ}:



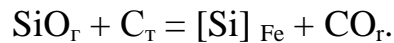
3. Взаємодія SiO₂ і [Si] Fe з утворенням SiO_r:



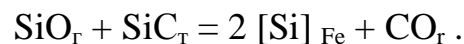
4. Відновлення SiO_r вуглецем до SiC:



5. Відновлення Si з SiO_r вуглецем з отриманням кремнію, розчиненого в залозі:



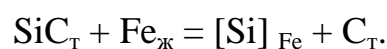
6. Взаємодія SiO_r з SiC_r з отриманням Si, розчиненого в залозі:



Комплекс простих реакцій 1 - 6 для аналізу фазових рівноваг в системі Fe - Si - O - C відрізняється наявністю розчину кремнію в залозі, насиченого вуглецем. Таким чином, для аналізу системи Fe - Si - O - C з урахуванням широкої концентраційної області розчинів кремнію в залозі необхідно використовувати дані про зміну активності кремнію в сплавах системи Fe - Si - O - C. Таким чином, рівноважний для співіснують конденсованих фаз складу газів в системі Fe - Si - O - C залежить не тільки від температури і Рвн., але і від активності кремнію. Реакції (5), (7) і (8), які на діаграмі Fe - Si - O - C визначають область стабільної рівноваги з газовою фазою розчинів кремнію в залозі.[16]

Діаграма системи Fe - Si - O - C для сплаву ФС 70 приведена на рисунку 2.1.

В системі Fe - Si - O - C. Карбід кремнію в рівноважних умовах може існувати тільки при вмісті кремнію, що перевищує його концентрацію в силіцидом Fe_5Si_3 (23,18% Si); в сплаві, що містить менше 23,18% Si, карбід кремнію руйнується по реакції



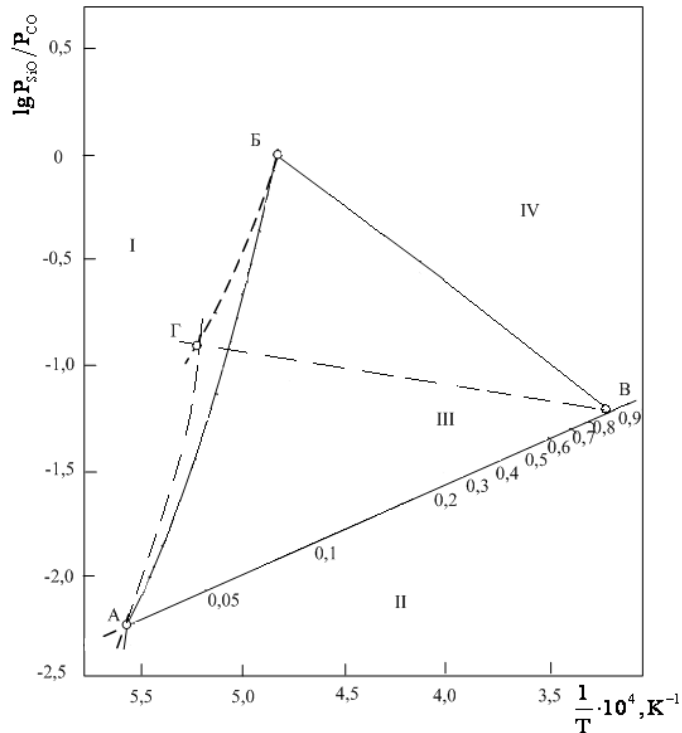
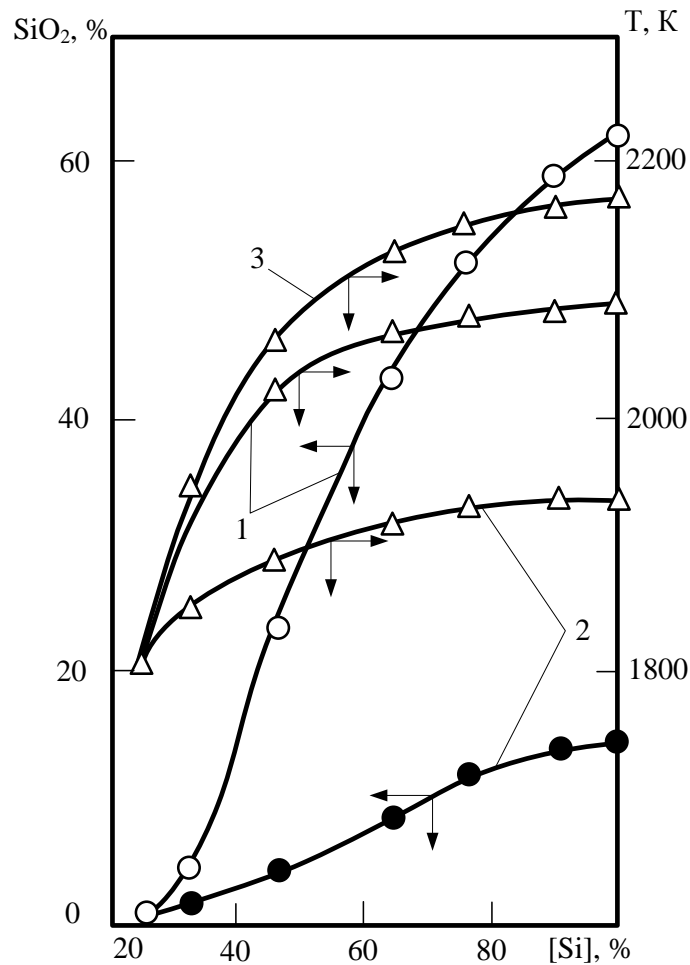


Рисунок 2.1 - Діаграма фазових і хімічних рівноваг системи Fe - Si - O - C при $P_{вн.} = 101,3$ кПа

Таким чином, область існування SiC залежить від температури і складу газової фази (тобто окисного потенціалу P_{SiO} / P_{CO}), від концентрації кремнію в сплавах системи Fe - Si - O - C.[20]

З аналізу термодинамічних розрахунків і даних, представлених на Рис.2.1., випливає, що, зі збільшенням вмісту кремнію в сплаві підвищується температура, при якій в рівновазі з карбідом кремнію існує сплав різного складу, а також збільшується парціальний тиск оксиду кремнію. Це положення добре проілюстровано Н.В. Толстогузова даними, представленими на рис.2.2.



- 1 – SiO₂ (г) і T, К в умовах рівноваги SiC - [Si] Fe;
 2 – SiO₂ (г) і T, К в умовах метастабільної рівноваги C - [Si] Fe;
 3 – "теоретична" температура початку реакції (P_{CO} = 1)

Рисунок 2.2 - Вплив вмісту кремнію на мінімальну температуру його стійкості і рівноважний SiO₂ в газовій фазі

Для досягнення того ж змісту кремнію в сплаві в рівновазі з вуглецем (ні з SiC) потрібні більш низькі значення температури і змісту SiO в газовій фазі. Таким чином, при підвищенні температури слід очікувати послідовного протікання наступних стадій відновлення: SiO₂ → SiO → SiC → Si.

При плавці феросиліцію карбід з поверхні шматків коксу "змивається" краплями ненасиченого кремнієм металу. Все це дозволяє зробити висновок,

що відновлення SiO_2 при плавці сплавів Fe - Si відбувається в основному за схемою, представленої на рис.2.3.

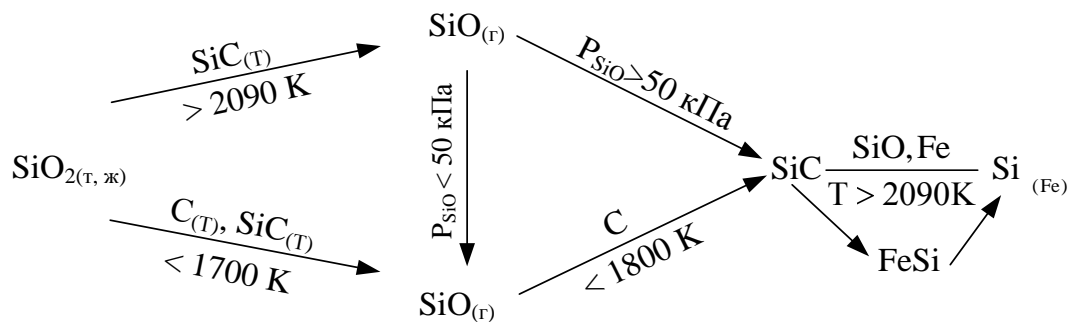
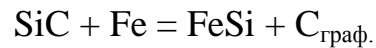
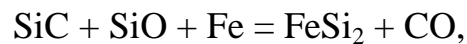


Рисунок 2.3 - Схема відновлення SiO_2 при плавці сплавів Fe-Si

Відповідно до цієї схеми утворення феросиліцію відбувається на останній стадії процесу в результаті взаємодії SiC або з SiO в присутності заліза, або з залізом



З цих реакцій слід, що залізо розчиняє відновлений кремній, при цьому залізо руйнує карбіди кремнію, що сприяє зрушенню реакцій в бік утворення кремнію.[1,3]

2.4 Розрахунок шихтових матеріалів для виплавки феросиліцію

Сплав феросиліцій кремній шихтовий

Початкові дані:

Розрахунок ведеться на 100 кг кварциту. Приймаємо що сірка і фосфор з стружки переходить в сплав, а сірка коксу вивітрюється.

Таблиця 2.5 - Розподіл оксидів в шлак при виплавці феросиліцію

Оксиди	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	MgO	SO ₃
Відновлюється, %	98	99	50	60	100	-	100
Переходять в шлак, %	2	1	50	40	-	100	-

7% восст. до SiO, 91% до Si.

Приймаємо наступний розподіл відновлювальних елементів між металом і газовою фазою.

Таблиця 2.6 - Розподіл відновлювальних елементів між металом і газовою фазою

Елемент	Si	Fe	Al	Ca	P	S	SiO
Переходит в металл, %	100	95	85	85	50	-	-
вивітрюються, %	-	5	15	15	50	100	100

1. Розрахунок кількості відновника.

Розрахунок відновника ведемо за схемою приймаючи умовно що процес відновлення проходить в 2 стадії:

- дисоціація оксиду з виділенням кисню: $M_nO_m \rightarrow nMe + m/2 O_2$;

- зв'язування кисню вуглецем коксу: $mC + m/2 O_2 = mCO$;

При розрахунку необхідної кількості відновника враховуємо втрати його безпосередньо на відновлення оксидів кварциту, а також золи коксу і електродної маси.[13]

Розрахунок кисню, який виділяється при дисоціації оксидів кварциту, приведено в табл. 2.7.

Таблиця 2.7 - Розрахунок кількості виділеного кисню при дисоціації оксидів кварциту

Дисоц.оксидів	З кварцита відновлюється.кг	Виділяється кисню,кг
SiO ₂ до Si	92,33x0,91=84,02	84,02x32:60=44,81
SiO ₂ до SiO	92,33x0,07=6,46	6,46x16:60=1,72
Fe ₂ O ₃ до Fe	0,38x0,99=0,37	0,37x48:160=0,29
Al ₂ O ₃ до Al	1,31x0,55=0,72	0,72x48:102=0,33
CaO до Ca	0,71x0,40=0,28	0,28x16:56=0,08
Всього	91,85	47,23

Для зв'язування 47,23 кг кисню по реакції $C + 1/2 O_2 = CO$ необхідно вуглецю:

$$47,23 \cdot 12/16 = 35,422 \text{ кг.}$$

Розрахунок кисню, який виділяється при відновленні оксидів золи коксу приведено в табл 2.8

Таблиця 2.8 - Розрахунок кількості кисню виділеного при відновленні оксидів золи коксу

Сх. оксидів	Дисоціації	З золи кокса відновлюється, кг	Видиляється кисню, кг
SiO ₂	до Si	10x0,58x0,91=5,278	5,278x32:60=2,814
SiO ₂	до SiO	10x0,58x0,07=0,406	0,406x16:60=0,108
Fe ₂ O ₃	до Fe	10x0,11x0,99=1,089	1,089x48:160=0,326
Al ₂ O ₃	до Al	10x0,20x0,55=1,1	1,1x48:102=0,517
CaO	до Ca	10x0,06x0,54=0,324	0,324x16:56=0,092
P ₂ O ₅	до P	10x0,004x1=0,04	0,04x80:142=0,022
SO ₃	до S	10x0,006x1=0,06	0,06x48:80=0,036
Всього		8,297	3,915

Для відновлення оксидів золи коксика необхідно

$$3,915 \cdot 12/16 = 2,936 \text{ кг.}$$

З 86,25 кг вуглецю, які в 100 кг коксика, використовується:

- на відновлення оксидів золи коксу 2,936 кг, на відновлення оксидів кварциту

$$86,25 - 2,936 = 83,314 \text{ кг або } 83,314\%.$$

Для відновлення 100 кг кварциту потрібно 35,422 або

$$35,422 / 0,83314 = 45,51 \text{ кг коксика.}$$

Приймаємо що 8% коксика окислюється на колошнике і використовується на коксування сплаву, тоді потрібно коксика

$$45,51 / 0,92 = 49,46 \text{ кг.}$$

Вуглець електродів також бере участь в реакціях відновлення.

Приймаємо з практики що витрата електродної маси на 100 кг кварциту рівняє 1,7 кг

Розрахунок кількості виділеного кисню при дисоціації оксидів золи електродної маси наведено в табл 2.9

Таблиця 2.9 - Розрахунок кількості виділеного кисню при дисоціації оксидів золи електродної маси

Сх. Диссоціації оксида	З 1,7 кг ел.маси вост,кг.	Виделяється кисню,кг.
SiO ₂ до Si	$1,7 \times 0,1 \times 0,57 \times 0,91 = 0,088$	$0,088 \times 32 : 60 = 0,046$
SiO ₂ до SiO	$1,7 \times 0,1 \times 0,57 \times 0,07 = 0,006$	$0,006 \times 16 : 60 = 0,001$
Fe ₂ O ₃ до Fe	$1,7 \times 0,1 \times 0,10 \times 0,99 = 0,016$	$0,016 \times 48 : 160 = 0,004$
Al ₂ O ₃ до Al	$1,7 \times 0,1 \times 0,20 \times 0,55 = 0,018$	$0,018 \times 48 : 102 = 0,008$
CaO до Ca	$1,7 \times 0,1 \times 0,06 \times 0,40 = 0,004$	$0,004 \times 16 : 56 = 0,001$
SO ₃ до S	$1,7 \times 0,02 \times 0,007 \times 1 = 0,011$	$0,011 \times 48 : 80 = 0,006$
Всього	0,143	0,066

Для зв'язування 0,066 кг кисню в оксид вуглецю необхідно вуглецю

$$0,066 \cdot 12/16 = 0,049$$

Електродна маса вносить вуглецю:

$$1,7 \cdot 0,88 = 1,496$$

Приймаємо що половина цього вуглецю використовується на відновлення оксидів і зменшується необхідність в коксі на:

$$(1,496 - 0,049 : 2) / 0,83314 = 0,868 \text{ кг.}$$

Таким чином необхідність в коксика на Колоша шихти, що вміщує 100 кг кварциту:

$$49,46 - 0,88 = 48,58 \text{ кг.}$$

Витрати рафінувальні суміші для зниження алюмінію в ФС 75

Витрата рафінувальні суміші для обробки 1 тонни ФС 75:

1. - склобою - 50 кг;
- вапняку - 20 кг.
2. - сидерит - 50 - 100 кг.
3. - сидерит - 50 - 75 кг;
- залізна руда - 25 кг.
4. - сидерит - 40 - 50 кг;
- бій скла - 15 - 20 кг.

Отримання ФС 75 з утримання алюмінію не більше 1,2%.

Таблиця 2.10 – Граничні значення домішок в ФС 75

Межі	Хром	Марганець	Фосфор	Сірка	Алюміній	Вуглець	Кальцій
Мін.	0,04	0,09	0,014	0,001	1,27	0,06	0,14
Макс.	0,11	0,16	0,03	0,006	3,0	0,15	0,96

Розрахунок кількості і складу феросиліцію

Під час розрахунку складу сплаву беремо до уваги, що частина відновлених елементів виноситься з печі разом з газами і розчиняється.

Розрахунок кількості елементів, відновлених з шихти приведено в табл 2.11.

Таблиця 2.11 – Розрахунок кількості відновлених елементів

Елемент	Вноситься, кг-			
	З кварцита	Золи кокса	Золи Ел.маси.	Разом, кг
Si	84,02-44,81=- 39,21	5,278- 2,814=1,187	0,088- 0,046=0,042	40,439
Al	0,72-0,33=0,3-9	1,1- 0,517=0,281	0,018- 0,008=0,01	0,681
Fe	0,37-0,29=0,08	1,089- 0,326=0,367	0,016- 0,004=0,012	0,459
Ca	0,28-0,08=0,2	0,324- 0,092=0,111	0,004- 0,001=0,003	0,314
P	-	0,04- 0,022=0,018		0,018
S	-	0,06- 0,036=0,011	0,011- 0,006=0,005	0,016

Розрахунок розподілу відновлених елементів між фазами наведено в табл 2.12.

Таблиця 2.12 – Розрахунок розподілу відновлених елементів

Елем ент	Перешло у сплав, кг	Вивітрилося, кг
Si	40,439	$SiO=(6,46-1,72)+(0,406-0,108) \cdot 0,482+(0,006-0,001)=4,888$
Al	$0,681 \times 0,9=0,612$	$0,681-0,612=0,069$
Fe	$0,459 \times 0,99=0,454$	$0,459-0,454=0,005$
Ca	$0,314 \times 0,7=0,219$	$0,314-0,219=0,095$
P	$0,008 \times 0,5=0,004$	$0,008-0,004=0,004$
S	-	0,020
Разом	41,728	5,081

Загальна маса сплаву який має 75% Si, рівняє:

$$40,439 / 0,75 = 53,92 \text{ кг.}$$

Приймаємо з практики що кожух самоспікаючихся електродів вносять 0,2 кг заліза на 100 кг кварциту, пруті для відкриття леткі- 1,2 кг заліза.

Тоді необхідно заліза

$$53,92 - 1,4 - 41,728 = 10,79 \text{ кг.}$$

або залізної стружки

$$10,79 / 0,935 = 11,54 \text{ кг.}$$

Розрахунок кількості і складу сплаву приведена в табл 2.13.

Приймаємо що вуглець який вноситься сталевий стружкою повністю засвоюється сплавом.[5]

Таблиця 2.13 – Розрахунок кількості і складу сплаву

Елемент	Вноситься, кг			Разом	
	З кварцита кокса, ел. маси	Із стружки	З кожухів та прутів	кг	%
Si	40,439	$11,18 \cdot 0,005 = 0,056$	-	40,495	75,04
Al	0,681	-	-	0,681	1,26
Fe	0,459	$11,18 \cdot 0,935 = 10,45$	1,40	12,309	22,81
Ca	0,314	-	-	0,314	0,005
P	0,008	$11,18 \cdot 0,0003 = 0,003$	-	0,011	0,02
C	0,018	$11,18 \cdot 0,0034 = 0,038$	-	0,056	0,1
Mn	-	$11,18 \cdot 0,006 = 0,067$	-	0,067	0,12
S	0,020	$11,18 \cdot 0,0003 = 0,003$	-	0,023	0,04
Итого	41,939	10,617	1,40	53,959	100

Таблиця 2.14 - Склад та кількість шлаку

Оксид	Йде на утворення шлаку з кварцита, кг	З золи кокса, кг	З електродної маси, кг	Всього	
				кг	%
SiO ₂	1,94	0,046679974	0,0017	1,98838	57,98
Al ₂ O ₃	0,35	0,575112611	0,01955	0,944663	27,54
FeO	0,0027	0,008626689	0,0002142	0,011541	0,34
CaO	0,18	0,143778153	0,00816	0,331938	9,68
MgO	0,1	0,047926051	0,0051	0,153026	4,46
Итого:				3,429548	100,00

Таблиця 2.15- Матеріальний баланс

Прихід			Витрати		
Найменування матеріалу	кг	%	Найменування продукту	кг	%
Кварцит	100	53,99	Сплав	53,959	30,06
Кокс	48,58	25,88	Шлак	3,429	1,85
Залізна стружка	11,54	6,31	Газ	120,8	65,22
Електродна маса	1,7	0,92	Відліт	5,291	2,85
Повітря на горіння кокса та електродов	22,48	12,14	Нев'язка	-0,019	
Залізо кожухів та прутів	1,4	0,76			
Всього	185,206	100,00	Всього	185,206	100

2.5 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 2.16.

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, щільність, 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 2.16 - Результати дослідів по довідновленню відвальних марганцевих шлаків комплексними відновниками в печі 1200 кВт

Показники	Варіанти				
	1	2	3	4	5
Витрата 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	62,90	62,41	65,83
Si	19,40	21,9	25,76	25,52	21,80
P	0,193	0,179	0,190	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 - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 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% V_2O_3 , при охолодженні не розсипаються. Така зміна властивостей шлаку обумовлено утворенням нової фази твердого розчину β - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ з V_2O_3 і оксидами інших елементів. Як показав мікрорентгеноспектральний аналіз стабілізованого шлаку, оксиди марганцю і магнію рівномірно розподіляються в обсязі зерен двухкальцієвого силікату, надаючи сумісно з V_2O_3 стабілізуючу дію. Вивчено вплив змісту V_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%.

2.6 Огляд сучасних напрямків утилізації дрібних фракцій марганцевих сплавів

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 окискуванню 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 порошоків 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 порошоків 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.

2.7 Хімічний і гранулометричний склад дрібних фракцій марганцевих сплавів

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 HNO₃, 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 2.17. З даних таблиці 2.17 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.

Таблиця 2.17 - Склад різних видів некондиційних відходів марганцевих феросплавів виробництва ВАТ «ЗФЗ», «НЗФ»

Вид відходів	Вимірюванн я величини	Фракція, мм				Максимальн. відмінність між фракц. %	відмінність між фракц . 0-13, 0-5 мм. %
		0-13	10-13	5-10	0-5		
Відсів при фракц-ні (СМn17P)	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 с сіток розливних машин (СМn17P)	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 с жолобів nf копильника після грохочення (СМn17P)	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

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

настилях 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 металеві 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. Настилі 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 настилів при розливанні можливий лише при додатковому дробленні і грохоченні. У зв'язку з цим більш доцільна утилізація настилів шляхом їх переплавлення в ковші в якості зворотніх відходів.

3. Відсіві 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.

Висновки до розділу 2

1. Розкрито фізико-хімічні та технологічні особливості виробництва середньо вуглецевого феромарганцю.
2. Проведено термодинамічний аналіз відновлення оксидів в умовах рівноважного стану в межах температур 1800 – 2100 К, при цьому розглянуто системи C-Si-O, Fe-Si-O-C, Ca-Si-O.
3. Проведено розрахунок шихтових матеріалів для виплавки феросплавів, встановлено граничні значення по вмісту основних компонентів та домішок по кожному компоненту шихти.
4. Запропоновано раціональні шляхи утилізації відвальних шлаків металевого марганцю, мілких фракцій марганцевих сплавів.

РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ Al_2O_3 НА ПОЛІМОРФНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ ШЛАКУ

3.1 Основні напрями розвитку виробництва легуючих і розкислюючих матеріалів з використанням нових технологічних схем

У розвиток напрямку металізації окалини прецизійних сплавів розроблена шихта для отримання лігатури для легування і розкислювання никелькобальтсодержащих сплавів. Відома шихта для виплавки прецизійного сплаву 29НК (Н29К18)[4], вміст компонентів приведений в таблицю 3.1 [4].

Таблиця 3.1 - Склад шихти для виплавки прецизійного сплаву 29НК

Найменування складових компонентів	Вміст, % мас.
Повернення сплаву 29НК	не более 70
Нікель електролітичний, що не поступається по класу марці Н-1 по ГОСТ 849-70, з вмістом свинцю не більше 0,0003 % мас.	8,85-22,8
Кобальт, за якістю не нижче марки К-1А по ГОСТ 123-78	5,10-14,4
Алюмінієвий порошок - первинний, шматок - за якістю не нижче марки А-7 по ГОСТ 11069-74	0,2-0,6
Марганець металевий	0,5-0,9
Титан металевий - брикети губчастого титану	0,1-0,2
Феросиліцій ФС65 або ФС75	0,4-0,8
Никельмагнієва лігатура з вмістом магнію 10-20%	0,15-0,25
Силікокальцій з вмістом кальцію не менше 25%	0,20-0,35
М'яке залізо типу "Армко" по ТУ 14-101 139-78 з вмістом вуглецю н.б. 0,03%, молібдену н.б. 0,05%, кисню 0,03%	решта

Шихта забезпечує отримання прецизійного сплаву для виробництва холоднокатаних стрічок, використання яких забезпечує відсутність гамма-альфа перетворень при експлуатації в режимі низьких температур (до $-70^{\circ}C$).

Проте ця шихта для виплавки сплаву має ряд недоліків, яких належать:

- використання для виплавки значної кількості дорогих металевих легуючих матеріалів і лігатур з РЗМ здорожує цільовий продукт;

- низька міра утилізації легуючих елементів з металевих відходів унеможливорює повернути легуючі елементи з окалини і шліфувального пилю, стружки;

- тривалий час плавки;

- низька міра утилізації нікелю і кобальту з оксидних і забруднених шкідливими домішками мелкодисперсних відходів.

У основу технічного рішення поставлено завдання удосконалити склад шихти для отримання лігатури для легування і розкислювання нікельвмісних сплавів шляхом додаткового введення окалини сплаву 29НК і технічному закису нікелю, а в якості металевих відходів сплаву 29НК - пил силовій обробки поверхні металу, в якості титану - титанові відходи, а марганцю - феромарганця і зміни при цьому співвідношення компонентів шихти, що приведе до підвищення міри утилізації легуючих елементів з відходів, підвищенню вмісту нікелю, скорочення часу плавка і скорочення собівартість виплавка сплав.

Поставлене завдання досягається тим, що шихта, що включає металеві відходи сплаву 29НК, кобальт, марганець, титан, алюміній, феросиліцій, додатково містить окалину сплаву 29НК і технічний закис нікелю, а в якості металевих відходів сплаву 29НК - пил силовій обробки поверхні металу, в якості титану і марганцю титанові відходи і феромарганець, при наступному співвідношенні компонентів % мас.:

Окалина сплава 29НК	10-55
Пил силовій обробки поверхні металу 29НК	7,5-58
Технічний закис нікелю	2,5-27,4
Титанові відходи	0,8-2,6
Феромарганець	1,4-10,4
Феросиліцій	1,2-12,0
Алюміній	1,2-10,0

В якості розкислювачів до складу шихти вводили феромарганець ФМн 05 по ГОСТ 4755-80, феросиліцій ФС65 по ГОСТ 1415-78, стружку від механічної обробки заготівель титану і алюміній в чушках.

Виплавку лігатури із заявленої шихти проводили в індукційній печі з основним футеруванням тигля. Температура металу перед випуском – 1823-1843 К.

Для виплавки никелькобальтсодержащих сплавів типу 29НК розроблена лігатура, що отримується із застосуванням техногенних відходів [5]. Найбільш близьким те технологічній суті і позитивному ефекту, що досягається, являється прецизійний сплав типу 29НК (Н29К18), який містить елементи в наступному співвідношенні, % мас.:

Нікель	28,5-29,5
Кобальт	17,0-18,0
Марганець	не більше 0,4
Кремній	не більше 0,3
Мідь	не більше 0,2
Хром	не більше 0,1
Алюміній	не більше 0,1
Титан	не більше 0,1
Вуглець	не більше 0,03
Залізо	решта.

Прецизійний сплав 29НК застосовується для виробництва холоднокатаних стрічок, використання яких забезпечує відсутність гамма-альфа перетворень при експлуатації в режимі низьких температур (до -70°C).

Проте цей прецизійний сплав має ряд недоліків, яких належать:

– використання для виплавки дорогих легуючих матеріалів (нікель) електролітичний, такий, що не поступається за якістю марці Н-1 по ГОСТ 849-79; кобальт, за якістю не нижче марки К-1А (по ГОСТ 123-78 и др.);

- тривалий час плавки;
- відносно низька міра використання відходів власного виробництва (не вища 70 %);
- при виробництві сплаву виключається можливість утилізації нікелю і кобальту з окалини і пилу силової обробки поверхні металу.

У основу винаходу поставлено завдання удосконалити склад лігатури для виплавки никелькобальтсодержащих сплавів шляхом зміни співвідношення компонентів лігатури, що приведе до підвищення міри засвоєння нікелю і кобальту з легуючих матеріалів, скорочення часу плавки і зниження собівартості сплаву.

Поставлена мета досягається тим, що лігатура, що містить нікель, кобальт, марганець, алюміній, кремній, титан, залізо, згідно з винаходом містить компоненти в наступному співвідношенні % мас. [6]:

Нікель	14,5-40,0
Кобальт	8,5-24,0
Марганець	0,6-4,0
Алюміній	0,4-4,0
Кремній	0,4-4,0
Титан	0,2-1,0
Залізо	решта.

Лігатура призначена для виплавки никелькобальтсодержащих сплавів, тому зміст легуючих елементів і розкислювачів визначається оптимальним їх співвідношенням з точки зору технологічності застосування при виплавці сплавів (швидкість розчинення в розплаві), економічною їх витратою і можливістю утилізації нікелю і кобальту з відходів власного виробництва [7].

Підвищений вміст кремнію і марганцю в розробленій лігатурі дозволяє істотно понизити окислювальний потенціал розплаву сплаву як системи і запобігти окисленню провідних легуючих елементів (нікелю і кобальту) при

їх розчиненні, а також робити глибинне розкислювання усїєї жидкофазної системи.

Алюміній при виплавці сплаву 29НК призначений для глибинного і дифузійного (на поверхні розплаву металу) розкислювання і підвищення екзотермічності розплаву металу на межі розділу "шлак-метал" з метою зміщення реакцій і процесів рафінування у бік перекладу продуктів реакцій (неметалічних домішок і газів) в шлак. Використання лігатури з вмістом алюмінію 0,4-4,0 % мас. забезпечує рівномірне розчинення нікелю і кобальту за усїм обсягом плавильної ванни. При цьому виключається необхідність додаткового глибинного і дифузійного розкислювання.

Для виплавки никелькобальтсодержащих прецизійних сплавів розроблена шихта для отримання лігатури, що містить компоненти в наступному співвідношенні, % мас.:

Феросиліцій ФС65	0,55-0,75
Марганець металевий МР-1	1,05-1,25
Алюміній і алюмінієвий порошок	0,45-0,60
Молибден металевий МШ-1	2,2-3,8
Нікель металевий	61,0-76,0
Титан губчастий ТГ-ТВ-1	0,12-0,18
Відходи сплаву групи 140 і ПБ79НМ	до 40
Залізо "АрМКО"	решта.

Шихта забезпечує отримання сплаву з прецизійними властивостями - високими магнітними показниками - для холоднокатанних стрічок. До недоліків шихти відносяться:

- з-за високої температури плавлення металевого молибдену істотно збільшується час його повного розчинення в розплаві металу;
- високий чад молибдену пов'язаний з тривалим його розчиненням в розплаві металу, відносно низької температури окислення молибдену (873-

1073 К) і високою швидкістю сублімації вищих оксидних з'єднань молібдену (873-1073 К) і високою швидкістю сублімації вищих оксидних з'єднань молібдену;

– висока собівартість виплавки сплаву 79НМ із-за використання дорогих чистих металевих матеріалів і відсутності у складі шихти відходів і вторинної сировини, що містить легуючі елементи.

У основу технологічного рішення поставлено завдання удосконалити склад шихти для легування і розкислювання никельмолибденсодержащих прецизійних сплавів шляхом додаткового введення до складу шихти окалини сплаву 79НМ, циклонного пилу кремнію і технічного закису нікелю, а в якості поворотних відходів - відходи абразивної зачистки сплаву 79НМ, а легуючого матеріалу на основі молібдену - металізованного молібденового концентрату і зміни при цьому співвідношення компонентів шихти, що дає можливість утилізації легуючих елементів з окалини і відходів абразивної зачистки сплаву 79НМ, привів до зниження чад молібден, скорочення час його розчинення в розплав метал і зниження собівартість виплавка сплав 79НМ [8].

Поставлене завдання досягається тим, що шихта, що утримує легуючі матеріали на нікелевій і молібденовій основах,, відходи сплаву 79НМ, металевий марганець додатково містить окалину сплаву 79НМ, циклонний пил кремнію і технічний закис нікелю, в якості поворотних відходів - відходи абразивної зачистки сплаву 79НМ, а легуючі матеріали на основі молібдену - металізований молібденовий концентрат, при наступному співвідношенні компонентів, % мас.:

Окалина сплаву 79НМ	6.0-53.0
Відходи абразивної зачистки сплаву 79НМ	6,3-70,0
Металізований молібденовий концентрат	2,2-5,00
Технічний закис нікелю	15,7-23,7
Циклонний пил кремнію	4,0-6,0

Металевий марганець	1,5-5,0
Алюміній	0,6-1,0

У складі шихти окалина сплаву 79НМ є комплексним матеріалом, що містить нікель і молібден. У окалині легуючі елементи знаходяться у вигляді складних з'єднань із залізом і киснем, і не мають обмежень по кількості у складі шихти і температурі з точки зору швидкості їх сублимації. Проте, найбільш оптимальний зміст окалини у складі шихти – 6,0-53,0 % мас.

Відходи абразивної зачистки сплаву 79НМ є комплексним постачальником легуючих елементів в лігатуру. Введення їх до складу шихти підвищує теплопровідність, покращує масообмін між реагентами шихти. Зміст відходів абразивної зачистки сплаву 79НМ в шихті 6,3-70,0 % мас. забезпечує найкращі показники виплавки лігатури.

Металізований молибденсодержащий концентрат є регулятором концентрації молибдену в лігатурі. Вміст металізованого молибденового концентрату в шихті 2,2-5,0 % мас. дозволяє практично повністю виключити використання металевого молибдену для доведення хімічного складу при виплавці сплаву із застосуванням лігатури.

Технічний закис нікелю введений до складу шихти для підвищення концентрації нікелю в лігатурі і скорочення його витрати при легуванні розплаву сплаву. Вміст закису нікелю 15,7-23,7 % мас. забезпечує найбільш високий вміст нікелю в лігатурі.

Металевий марганець, циклонний пил кремнію і алюмінію у складі шихти призначені для відновлення елементів з їх оксидів а окалині, технічному закису нікелю і частково окислених абразивних відходів зачистки сплавів. Вміст металевого марганцю, циклонному пилу кремнію і алюмінію 1,5-5,0; 4,0-6,0 і 0,6-1,0 % мас. відповідно, забезпечує 100 % відновлення елементів з компонентів шихти і надмірну концентрацію марганцю, кремнію і алюмінію в лігатурі, що дозволяє виключити або понизити до мінімуму їх використання при виплавці прецизійних сплавів. Введення розкислювачів в

розплав у складі лігатури дозволяє проводити глибинне розкислювання розплаву металу, при цьому істотно понизити їх чад [9].

Запропонована лігатура для виплавки сплавів на нікелевій основі [10]. Найбільш близьким по технічній суті і позитивному ефекту, що досягається, до запропонованої лігатури являється прецизійний сплав 79НМ (ГОСТ 10994-74, ТУ 2545-78), який містить компоненти в наступному співвідношенні, % мас. [10]:

Нікель	78,5-80,5
Молибден	3,8-4,1
Марганець	0,6-1,1
Кремній	0,3-0,5
Залізо	решта.

Прецизійний сплав 79НМ має магнітні властивості і застосовується для виробництва холоднокатаних стрічок. Проте цей прецизійний сплав має недоліки, яких належать:

- тривалий час розчинення легуючих елементів при використанні металевих легуючих матеріалів в процесі його виробництва;
- неможливість утилізації легуючих елементів з окалини і шліфувального пилу, що утворюються у власному і інших виробництвах в передільних і оброблювальних цехах в сталеплавильному переділі;
- відносно висока вартість виплавки сплаву за рахунок використання дорогих металевих легуючих елементів.

У основу технічного рішення поставлено завдання удосконалити склад лігатури для виплавки сплавів на нікелевій основі шляхом зміни співвідношення компонентів лігатури, що приведе до підвищення міри використання легуючих елементів, скорочення часу плавки і зниження чаду молибдену.

Поставлене завдання досягається тим, що лігатура містить компоненти в наступному співвідношенні, % мас. [11]:

Нікель	60-85
Молибден	3,5-16,0
Марганець	1,2-6,6
Кремній	0,6-5,0
Залізо	решта.

Розроблена лігатура відрізняється від відомої тим, що вона містить інгредієнти в іншому співвідношенні, зокрема, підвищений вміст розкислювачів [12].

Лігатура призначена для виплавки сплавів на основі нікелю, тому зміст легуючих елементів і розкислювачів визначається оптимальним їх співвідношенням з точки зору технологічності застосування при виплавці сплавів : швидкість розчинення нікелю і молибдену, економічна їх витрата і ін..

Для забезпечення значного зниження собівартості виплавки сплаву 79НМ необхідно досягти найбільшої міри використання запропонованої лігатури. Вміст молибдену в лігатурі 3,5-16.0 % мас. забезпечує найбільш високі результати використання молибдену при виплавці прецизійних сплавів і заявленої лігатури.

Підвищений вміст кремнію і марганцю в заявленій лігатурі дозволяє істотно понизити окислювальний потенціал розплаву металу як системи протікання жидкофазних реакцій відновлення і рафінування і запобігти окисленню провідних легуючих елементів (нікелю, молибдену) при їх розчиненні, а також робити глибинне розкислювання розплаву.

Наступним етапом ресурсо- і енергозбереження в металургії лігатур молибдену, хрому і інших елементів і використання їх в сталеплавильному виробництві спеціальних сталей являється розробка і впровадження деяких

технологічних параметрів підготовки відходів і введення їх в конвертерну сталь.

При алюмотермическом виробництві лігатур на основі хрому, молібдену, вольфраму, кобальту, ванадію і інших тугоплавких металів утворюються промислово значимі некондиційні по хімічному і гранулометричному складу об'єми, які методом рециркуляції провідних тугоплавких і рідкісних елементів використовуються у власному виробництві лігатур. В якості початкових шихтових компонентів алюмінотермії цих з'єднань використовуються за діючим технологічним регламентом вищі оксидні з'єднання MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , CoO , які поставляються у вигляді гідроксидів або хімічних сполук технічної чистоти. В якості відновника використовують порошки алюмінію, кремнію, цирконію, силікокальцію і інші.

До числа недоліків такого виробництва слід віднести високу вартість початкових інгредієнтів шихти, технологічний процес практично некерований, низька продуктивність пічного устаткування. Виробництво лігатур характеризується низьким виходом придатного із-за непроплавов шихти, неповного розподілу металевої і шлакових складових, значними втратами провідних елементів в газову фазу у вигляді сублімації їх вищих оксидних з'єднань.

У роботі при проведенні промислових випробувань використовувалися відходи виробництва алюміній-хром-молибденсодержащих (АХМ), алюміній-цирконий-молибденових (АЦМ), алюміній-молибден-титанових (АМТ-1) лігатур, які не відповідали вимогам ТУ 48-4-365-75, ТУ 48-4-306-74 і ТУ 48-4-353-75 по хімічному складу і змісту фракцій. Повторне їх використання в якості поворотних відходів у власному виробництві лігатур підвищує і без того високу матеріало- і енергоємність технологічного процесу. Додатково, при переробці цих відходів, при підготовці їх в якості легуючих матеріалів молібдену і хрому в конвертерне виробництво сталі марок 38ХНМ і 09ХМ використовували оксидні і частково окислені

мелкодисперсные відходи виробництва безвольфрамowych швидкорізальних сталей типу P0M5. Для регулювання концентрації провідного елементу в новому легуючому матеріалі використовували обпалений і гідрометалургійний молібденові концентрати, а в якості розкислювачів додатково вводили порошки кремнію, алюмінію і феросплави кремнію, а у відсутність жорстких обмежень по вуглецю в сталі (38ХНМ) для зниження окислювального потенціалу розплаву стали циклонний пил углеграфитного виробництва для карбидизації тугоплавких елементів.

З метою зниження чаду молібдену і інших, присутніх в розплаві сталі, легуючих елементів запропоновані склади лігатур на основі вторинної сировини з вмістом молібдену від 5,0 до 49,5 % мас. при відносно стандартних складів лігатур зниженою концентрацією розкислювачів.

Молибденхромсодержащие лігатури розроблених складів випробувані в конвертерному виробництві сталей 38ХНМ і 09ХМ в цеху №1 комбінату "Криворіжсталь". Найкращі результати досягнуті при використанні лігатури зі вмістом молібдену 48,5-49,5, хрому 2,4-2,6 % мас. і відносно зниженою концентрацією розкислювачів. Виплавка сталі здійснювалася по діючій на комбінаті технологічній інструкції без яких-небудь значимих відхилень. Випробувані варіанти легування стали в конвертері, в ковші і частково "конвертер-ківш". Виплавка здійснювалася без яких-небудь технологічних утруднень.

З використанням лігатури виплавлено більше 4000 т. металу, з якого виготовлена товарна продукція і спрямована споживачеві відповідно до вимог Гостів. За рахунок високого відновного потенціалу лігатури досягнута міра засвоєння молібдену розплавом стали на цих марках склала близько 1. За результатами промислового впровадження лігатури, отриманої з вторинної сировини, складено і затверджено на комбінаті "Криворіжсталь" доповнення до технологічної інструкції.

Для нарощування обсягів виробництва губчастого ферромолибдена на устаткуванні цеху залізного порошку ДАЗа потрібний резерв потужності,

каторого на той період не було. Коефіцієнт використання пічного устаткування в часі дорівнював 0,94, тобто був граничним. Супутнім технічним рішенням справжньої роботи була розробка зварювальних електродів і технології виготовлення нагрівальних елементів опору з расплава X27Ю5Т замість X20Н80Т3, що давало можливість продовжити міжремонтний період в 4-5 разів. Це дало можливість підвищити коефіцієнт використання печей з 0,94 до 0,98 і збільшити обсяг виробництва губчастого ферромолибдена на 400-420 т/рік. Для використання плоских спіралей з железохромоалюминиевого сплаву ферритного класу X27Ю5Т розроблений автоматичний пристрій для гнуття нагрівачів при температурі (1073-1373) К [13], яке посилено функціонувало упродовж багатьох років і по справжніх період, виконуючи замовлення як для власних потреб, так і для пічних агрегатів трубопрокатних заводів.

3.2 Шахтна піч з індукційним нагрівом

Запропонована конструкція прохідної шахтної печі з контрольованою атмосферою, рис. 3.1, особливістю якої є наявність високотемпературної зони, що має прямий (індукційний) підвод тепла в реакційний простір [14].

Для розробки технологічних параметрів металізації молібдену і/або вольфраму в рудних брикетованих концентратах виконані промислові випробування.

В якості початкового використовували молібденовий концентрат марки КМО-2, поставлений по ТУ 14-5-88-77, розмолотий в кульовому млині 2700×1450 мм до фракції 0,45 мм. Концентрат молібдену змішують з деревним вугіллям і кам'яновугільним пеком при масовому співвідношенні кисню і вуглецю рівному 1,83 і металевим дробом фракції від 2,0 до 3,0 мм з насипною вагою 2,9-3,5 г/см³.

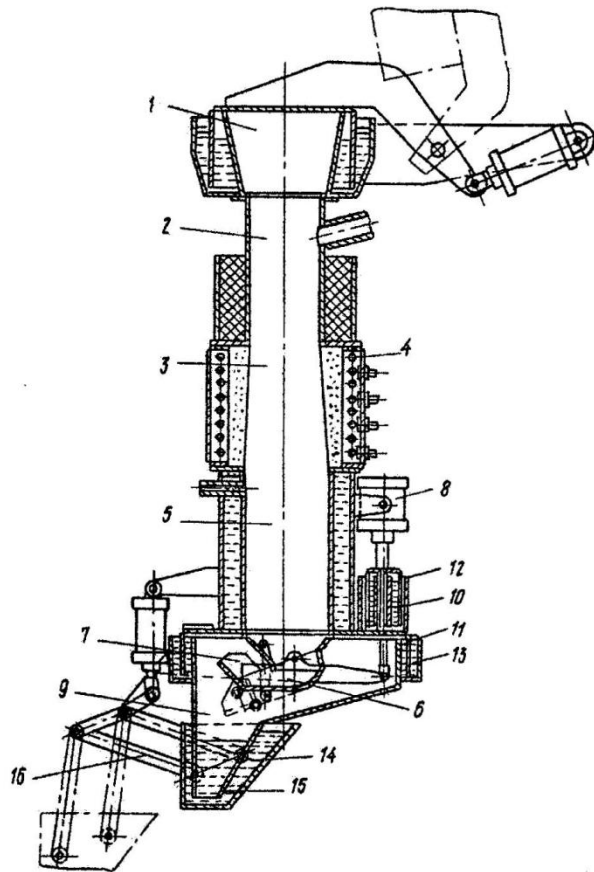
Таблиця 3.2 - Склад шихти

Компоненти шихти	кг	%
Концентрат молібденовий	58,87	70,5
Чавунна стружка (дріб)	13,13	17,5
Пік кам'яновугільний	5,40	7,2
Деревне вугілля	3,64	4,8
РАЗОМ	75,04	100,0

Обпалений молібденовий концентрат мав наступний хімічний склад, % мас.: Мо 57,10; O₂ 27,20; Fe 2,60; S 0,08; P 0,06; C 0,07; CaO 14,50; SiO₂ 7,2; Al₂O₃ 0,77; MgO 1,35; Si 0,57; As 0,02; Sn 0,003; In 0,27; Pb 0,22; Sb 0,01; Bi 0,004; Cd 0,001.

Отримані брикети завантажували в двозонний пічний агрегат (електрична потужність 100 кВт) через верхній завантажувальний пристрій. Загальна вага брикетів, що заповнюють об'єм печі, складає 115 кг, з них що знаходяться в другій зоні 75 кг.

Відновлення брикетів робили в протитечії конвертованого газу. Газова суміш, що подається в пічний простір через спеціальні введення, містить, %: H₂ 77,5; CO 13,5; CO₂ 9,2; CO₂/CO 0,68. Витрата газу складає 12 м³/ч.



1 - завантажувальна камера; 2 - трубчастий муфель попереднього нагріву; 3 - реакційна камера; 4 - індуктор; 5 - водоохолоджуваний холодильник; 6, 7 - поворотні лотки; 8 - пневмопривод; 9 - шлюзова камера; 10 - перший гідрозасув; 11 - фланець; 12 - курсор; 13 - другий гідрозасув; 14 - третій гідрозасув; 15 - завантажувальний патрубок; 16 - механізм паралелограма

Рисунок 3.1 - Конструкція шахтної прохідної печі з індукційним нагрівом [15]:

Після закінчення 40 хв з моменту подачі напруги потужність нижньої зони, що знімається, складала 45 кВт, $\cos\phi$ 0,97. Максимальній потужності 55 кВт досягали через 65 хв, $\cos\phi$ 0,98. Мінімальна температура верхньої зони 700 °С, максимальна 950 °С. Така температура у верхній зоні підтримується

за рахунок тепла газів в нижній зоні, що відходять, і непрямого нагріву шихти верхньої зони.

У другій (нижньої) зоні підтримували мінімальну температуру 1100 °С, максимальну 1450 °С за рахунок прямого (глибинного) підведення тепла в реакційну зону.

Партію брикетів молібденового концентрату відновлювали безперервно в дві стадії в протитечії брикетів і відновного газу. У першій зоні брикети піддавали коксуванню в попередній металізації при 950 °С впродовж 4 ч, а потім довосстанавливають в другій зоні при 1450 °С впродовж 2 ч, після цього металізований концентрат охолоджують в середовищі аргону до 90 °С.

Відновлений металізований молібденовий концентрат мав наступний хімічний склад, % мас.: Мо 62,9; Fe 21,8; С 0,48; O₂ 0,61; S 0,06; P 0,027; Si 2,70; Си 0,55; As 0,02; Sn 0,003; Sb 0,01; Bi 0,009; In 0,004, Pb 0,012; Cd 0,001.

Відновлення молібденсодержащих брикетів в режимі: перша зона (верхня) 950 °С впродовж 4 ч, друга зона (нижня) 1450 °С 2 ч і охолодження металізованного продукту в середовищі аргону до 90 °С характеризується підвищеною продуктивністю в порівнянні з першою і другою партією, збільшенням міри металізації. Проте при форсованому температурному режимі (вище 1200 °С) підвищуються втрати молібдену у вигляді перегонів при переході MoO₃ в MoO₂.

Оптимальним слід рахувати другий варіант, згідно з яким отриманий продукт зі змістом 63,8 % Мо і залишковим змістом 0,53 % С і 0,64 % O₂ при питомій продуктивності 0,351 т/ч. При цьому вихід по молібдену близький до 100 % при мінімальних теплових втратах.

Порівняльні дані техніко-економічних показників по відомому і пропонованому способам відновлення концентрату приведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 - Порівняльні дані техніко-економічних показників по відомому і пропонованому способам відновлення концентратів [16]

Спосіб отримання	Технологічні параметри процесу відновлення					Техніко-економічні показники	
	Температура процесу відновлення, °С		Час відновлення годин		Температура °С	Питома витрата електроенергії, кВт-т/г	Питома продуктивність т/г
	I зона	II зона	I зона	II зона	Охолодження		
Існуючий спосіб отримання молибденсодержащого концентрату	1100-1180		16		80	2280	0,281
Пропонований спосіб отримання молибденсодержащого концентрату	700	1100	9,0	6,0	60	1200	0,342
	825	1275	6,5	4,0	90	1200	0,351
	950	1450	4,0	2,0	90	1200	0,375

Технологічні параметри отримання металізованого молибденсодержащого концентрату в шахтній печі з прямим (глибинним) підведенням тепла включає брикетування початкових компонентів з вуглецьвмісними матеріалами при масовому відношенні кисню оксидів і вуглеців 1,46-1,78 і металевим порошком з насипною масою 2,9-3,5 г/см³ у кількості 4,52-25,71 % від маси шихти і відновлення в протитечії відновного газу і брикетованої шихти в дві стадії: першій стадії при 700-950 °С впродовж 4-9 годин, на другій - при 1100-1450 °С впродовж 2-6 годин з подальшим охолодженням в середовищі нейтрального газу до 60-90 °С [17-20].

Висновки до розділу 3

1. Запропоновано напрямки металізації окалини прецизійних сплавів, розроблено компонентні склади шихти для отримання лігатур для легування та розкислення нікелькобальтовмісних сплавів.

2. Запропонована конструктивно-технологічна схема та технологічні особливості виробництва легуючих елементів в умовах твердофазних реакцій в індукційних печах прохідного типу.

3. Встановлена ефективність низькотемпературних твердофазних процесів, яка обумовлена значним зменшенням енерговитрат, збільшенням ступеня засвоюваності хімічних елементів при легуванні та розкисленні сталей.

ВИСНОВКИ

1. Надо аналіз структури феросплавів, рівноважного стану системи залізо-кремній, кремній-кисень. Визначено способи використання феросплавів. Проведено аналіз та встановлено вплив легуючих елементів та домішок на властивості сталей.

2. Запропонована можливість використання комплексних феросплавів для розкислення сталей. Розкрито фізико-хімічні процеси, які супроводжують процес розкислення сталей. Розкрито фізико-хімічні та технологічні особливості виробництва середньо вуглецевого феромарганцю.

3. Проведено термодинамічний аналіз відновлення оксидів в умовах рівноважного стану в межах температур 1800 – 2100 К, при цьому розглянуто системи C-Si-O, Fe-Si-O-C, Ca-Si-O. Проведено розрахунок шихтових матеріалів для виплавки феросплавів, встановлено граничні значення по вмісту основних компонентів та домішок по кожному компоненту шихти.

4. Запропоновано раціональні шляхи утилізації відвальних шлаків металевого марганцю, мілких фракцій марганцевих сплавів. Запропоновано напрямки металізації окалини прецизійних сплавів, розроблено компонентні склади шихти для отримання лігатур для легування та розкислення нікелькобальтовмісних сплавів.

5. Запропонована конструктивно-технологічна схема та технологічні особливості виробництва легуючих елементів в умовах твердофазних реакцій в індукційних печах прохідного типу. Встановлена ефективність низькотемпературних твердофазних процесів, яка обумовлена значним зменшенням енерговитрат, збільшенням ступеня засвоєності хімічних елементів при легуванні та розкисленні сталей.

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 комплексногораскислителя 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 ферросиликомарганецалюминия / И.Г. Волков, И.И. Люборец, А.А. Чумаков // Metallurg. – 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 Интернет 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.: Metallurgia, 1984. – 568с.
16. Поволоцкий Д.Я. Раскисление стали / Д.Я. Поволоцкий // – М.: Metallurgia, 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.: Metallurgia, 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: Metallurgia, 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.: Metallurgy of manganese. Theses of reports of the II All-Union Conference. Tbilisi, 1977, p.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. ин-та. М.: Metallurgy, 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.: Metallurgizdat, 1957. – 435 с.
33. Кривенко О.И. Перспективы использования марганцевых шлаков в флюсоплавильном производстве / О.И. Кривенко, В.А. Лизогуб, В.П. Кандыбка // Metallurgiya i koksokhimiya, 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 // Metallurgiya i koksokhimiya: Resp. mezved. nauch.- tehn. sb., 1986. – Вып. 90. – С. 44-48.
35. 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.
36. 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.
37. Толстогузов Н.В. Раскисление стали в ковше экзотермическими брикетами на основе саморассыпающегося сплава МС / Н.В. Толстогузов, О.И. Критинина, В.Д. Муковкин // В кн.: Metallurgiya manganca. Tезисы докл. II Всеюзн. совещания. Тбилиси, 1977, с. 240-241.
38. 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.
39. 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.
40. Рязанов С.А. О комплексной переработке алюминиевых шлаков [Текст] / С. А. Рязанов // Литейщик России. –2010. –№7. –С. 43-45.

41. 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.

42. Шешуков, О. Ю. Применение глиноземистых флюсов при выплавке и внепечной обработке стали [Текст] / О.Ю. Шешуков, Д.К. Егиазарян, А.Н. Шаманов, И.В. Некрасов, А.А. Метелкин // Сборник трудов XIII международного конгресса сталеплавильщиков –Москва-Полевской. –2014. С. 215-219.

43. 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.