

Міністерство освіти і науки України

Запорізький національний університет

(повне найменування вишого навчального закладу)

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні

(назва факультету)

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

(повна назва кафедри)

До захисту
04.05.24

Пояснювальна записка

до кваліфікаційної магістерської роботи

рівень вищої освіти другий магістерський рівень

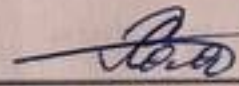
(другий (магістерський) рівень)

на тему Дослідження технології виробництва металевого марганцю

Виконав: студент 2 курсу, групи 8.1362-мчм

Радченко Є.Г.

(ПІБ)



(підпис)

спеціальності

136 Металургія

(шифр і назва)

спеціалізація

(шифр і назва)

освітньо-професійна програма

Металургія чорних металів

(шифр і назва)

Керівник Куріс Ю.В.

(прізвище та ініціали)



(підпис)

Рецензент Явтушенко А.В.

(прізвище та ініціали)

(підпис)

Запоріжжя – 2024 року

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки

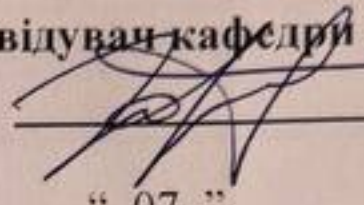
Рівень вищої освіти другий магістерський рівень
другий (магістерський) рівень

Спеціальність 136 металургія
(шифр і назва)

Освітньо-професійна програма металургія чорних металів
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри МТЕТБ

 Ю.О. Блоконь

" 07 " 05 2023 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ (ПРОЕКТ) СТУДЕНТУ

Радченко Євген Григорович

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту (роботи) Дослідження технології виробництва металевого марганцю

керівник роботи (проекту) Куріс Юрій Володимирович д.т.н, професор
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від "09" 10 20203 року № 1580-с

2. Строк подання студентом роботи (проекта) 01.12.2023

3. Вихідні дані до роботи (проекта) Вдосконалення виробництва металевого марганцю

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Реферат. Вступ. Загальна частина. Дослідницька частина, Охорона праці та техногенна безпека, Висновки. Перелік посилань.

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота магістра містить: 82 с., 15 рис., 22 табл., 17 джерел.

МАЛОФОСФОРИСТИЙ ШЛАК, ПЕРЕДІЛЬНИЙ СИЛКОМАРГАНЕЦЬ, МЕТАЛЕВИЙ МАРГАНЕЦЬ, ВІДХОДИ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ, ТЕПЛОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, РУДОВІДНОВЛЮВАЛЬНА ПІЧ, ВАПНО, ПИТОМА ВИТРАТА ЕЛЕКТРОЕНЕРГІЇ.

Об'єкт дослідження: передільний силікомарганець та малофосфористий шлак для виплавки металевого марганцю.

Мета роботи: розробка маловідходної технології виплавки металевого марганцю електросилікотермічним способом, що забезпечує підвищення наскрізного витягання марганцю і утилізацію в промисловості відвальних марганцевих шлаків.

У вступі обґрунтований вибраний напрям досліджень, визначені мета та шляхи її досягнення.

У розділі 1 проведений аналіз сучасного стану феросплавного виробництва, розглянуті процеси дефосфорації марганцевої сировини, технологічні особливості виплавки малофосфористого шлаку та металевого марганцю.

У розділі 2 описані матеріали і методи досліджень, вибрані способи покращення якості малофосфористого шлаку, передільного силікомарганцю для виплавки металевого марганцю. Приведено аналіз і узагальнення отриманих результатів досліджень.

У розділі 3 розглянута охорона праці та техногенна безпека феросплавного цеху.

У висновках приведені основні результати експериментальних досліджень удосконалення технології виробництва металевого марганцю.

ЗМІСТ

Вступ.....	7
Розділ 1 Літературний огляд та стан	10
1.1. Фізико-хімічні властивості марганцю.....	10
1.1.1. Термодинаміка і кінетика сублімації і випару марганцю.....	10
1.1.2. В'язкість рідкого марганцю.....	14
1.1.3. Електричний опір марганцю та його сплавів.....	16
1.2. Марганцеві руди і концентрати.....	17
1.2.1. Характеристика марганцевих руд і концентратів.....	17
1.2.2. Вимоги до якості марганцевих концентратів.....	19
1.2.3. Розподіл фосфору між продуктами збагачення марганцевих руд.....	22
1.3. Огляд та характеристика відомих способів виплавки марганцю металевого.....	24
1.3.1. Термодинаміка реакцій силікотермічного процесу.....	28
1.3.2. Особливості трьохстадійної схеми виплавки металевого марганцю...	33
1.3.3. Технологічні процеси виробництва малофосфористого шлаку.....	36
1.3.4. Виплавка передільного силікомарганцю.....	43
1.4. Висновки, мета та задачі дослідження.....	43
Розділ 2 Дослідницька частина.....	46
2.1. Методи підвищення якості малофосфористого марганцевого шлаку.....	46
2.1.1. Застосування відходів вуглезбагачення при виплавці малофосфористого шлаку.....	46
2.1.2. Структура малофосфористих марганцевих шлаків.....	51
2.1.3. Фізико-хімічні дослідження і вдосконалення електрометалургійного способу дефосфорації марганцевих концентратів.....	56
2.2. Виплавка передільного силікомарганця з використанням стабілізованих відвальних шлаків металевого марганцю.....	60

2.3.	Виплавка металевого марганцю.....	64
	Розділ 3 Охорона праці та техногенна безпека.....	67
3.1.	Аналіз потенційно небезпечних і шкідливих факторів виробничого середовища в цеху виплавки марганцевих феросплавів.....	67
3.2.	Заходи з поліпшення умов праці.....	70
3.3.	Електробезпека.....	72
3.4.	Розрахунок звукоізолюваної кабіни посту управління.....	73
3.5.	Пожежна безпека.....	76
	Висновки	79
	Перелік джерел посилань.....	81

ВСТУП

ПАТ "Запорізький завод феросплавів" (ПАТ "ЗФЗ") — один з трьох вітчизняних виробників феросплавів, монополіст в Україні і СНД по випуску феросиліцію (47,7% об'єму українського ринку) і єдиний в Україні виробник феромарганцю середньовуглецевого і марганцю металевого.

Завод представлений чотирма основними технологічними цехами, до складу яких входить 29 електродугових печей сумарною встановленою потужністю 450,7 МВА.

Продукція ЗФЗ експортується в країни СНД, Євросоюзу, Азії, Африки.

Великий український виробник феросплавів - Запорізький завод феросплавів, який у березні 2023 р. відновив виробництво після тримісячної перерви, за січень - вересень 2023 р. збільшив сумарний випуск феросплавної продукції на 19,2% в порівнянні з аналогічним періодом 2022 р. - до 190,2 тис. тонн [1].

Таблиця 1 - Виробництво феросплавів на українських підприємствах в 2023 році

Підприємство	Продукція	Виробництво в 2023 році тисяч тонн	Відношення до 2022 року, %
Нікопольський завод феросплавів	Силікомарганець	282,2	- 20,3
	Феромарганець	22,6	- 73,2
Запорізький завод феросплавів	Силікомарганець	109,4	18,9
	Феромарганець	33,1	- 14,1
	Феросиліцій	11,9	-
	Марганець металевий	5,8	- 45,3
Стахановський завод феросплавів	Силікомарганець	13,65	- 61,3
	Феросиліцій	72,3	- 28,2

Зростання потреби в марганцевих феросплавах відбувається за рахунок збільшення обсягів виробництва сталі, зміни її структури по видах і способах виробництва. У структурі виплавки сталі відбувається збільшення долі легованої і низьколегованої сталі при зниженні долі вуглецевої.

Ріст виробництва марганцевих феросплавів вимагає рішення ряду складних завдань, таких, як розширення рудної бази, збільшення одиничної потужності і вдосконалення конструкцій плавильних агрегатів, розробка нових технологічних процесів, зменшення промислових викидів в атмосферу.

У чорній металургії і, зокрема, в підгалузі, що займається виробництвом марганцевих феросплавів, питання економії сировинних ресурсів стоїть особливо гостро, враховуючи високу матеріаломісткість випускаємої продукції, що призводить до поступового вичерпання запасів якісної марганцевої сировини.

Гірничо-збагачувальні комбінати поставляють нефракціоновані по крупності концентрати. Нікопольський концентрат I сорту поставляється з високим вмістом кремнезему. Питання глибокого збагачення карбонатних руд і дефосфорації низькосортних концентратів і продуктів окисних руд, пов'язані з підвищенням наскрізного витягання марганцю, вимагають свого рішення.

Основні втрати марганцю у феросплавному виробництві пов'язані з недостатнім відновленням його в процесі плавки і втратами металу при випуску і розливанні. Із загальних втрат марганцю у феросплавному виробництві більше половини втрачається з шлаком у вигляді оксидів, 30% усіх втрат складають корольки металу, що потрапляють в шлак при випуску, і 10% втрат пов'язано з відльотом марганцю.

Найбільш низькими показниками характеризуються процеси виплавки в електропечах рафінованих марганцевих сплавів, особливо, металевого марганцю, що обумовлено багатостадійністю технологічного процесу і великими втратами марганцю з відвальними шлаками (кратність 3 - 3,5), що досягають ~ 22 тис. тонн марганцю в рік. Наскрізне витягання марганцю при виплавці металевого марганцю не перевищує 55 %.

Мета роботи: розробка маловідходної технології виплавки металевого марганцю електросилікотермічним способом, що забезпечує підвищення наскрізного витягання марганцю і утилізацію в промисловості відвальних марганцевих шлаків.

Об'єкт дослідження: передільний силікомарганець та малофосфористий шлак для виплавки металевого марганцю.

Предмет дослідження: вивчення фізико-хімічних властивостей передільних і відвальних шлаків, вибору ефективного флюсу, що забезпечує формування шлакових розплавів з необхідним комплексом властивостей.

Методи дослідження: застосовувався комплекс сучасних методів фізико-хімічних досліджень, термодинамічний аналіз взаємодії компонентів в металевих і шлакових фазах, використовувалися методи петрографічного і мікрорентгено-спектрального аналізів.

Наукова новизна: методика і апаратно – технологічне забезпечення експериментальних досліджень дозволяють отримати необхідний об'єм даних по техніко-економічним характеристикам процесу виплавки малофосфористого шлаку і передільного силікомарганцю для металевого марганцю, як основного показника якості готової продукції.

Практичне значення: результати дослідно-промислового випробування можуть бути впровадженні в практику виробництва марганцевих феросплавів.

Апробація результатів роботи. Результати досліджень, включених в кваліфікаційну магістерську роботу, доповіли на науковому семінарі кафедри МЧМ.

Публікації. Основні результати роботи викладені в одній збірці магістерських робіт і одній тезі конференції.

Структура і об'єм роботи. Кваліфікаційна робота магістра складається з вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел з 35 найменувань, викладена на 84 сторінці машинописного тексту, включаючи 15 рисунків, 22 таблиці.

РОЗДІЛ 1

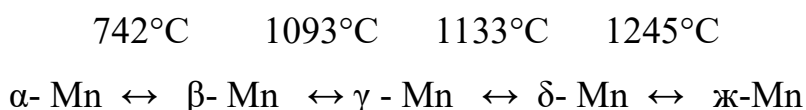
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД ТА СТАН ПИТАННЯ

1.1. Фізико-хімічні властивості марганцю

1.1.1. Термодинаміка і кінетика сублимації і випару марганцю

Марганець - метал сріблястого кольору, елемент сьомої побічної підгрупи Періодичної системи, що володіє наступними властивостями: атомна маса 54,93, щільність при 20°C 7,4 г/см³, щільність при 1243°C 6,43 г/см³, температура плавлення 1245°C, кипіння 2036°C, валентність 2,3,4,6,7.

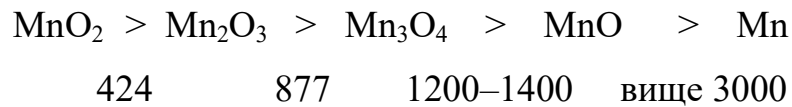
Марганець має чотири алотропних модифікації, температури перетворень яких наступні:



Пружність пари марганцю дуже висока: при 1555°C 100мм.рт.ст. (13,332 кг/м²); при 1820°C 550 мм.рт.ст (73,326 кг/м²), тому при виплавці сплавів марганцю і сталей з високим вмістом марганцю завжди спостерігаються втрати його у відліт, які тим більше, чим вище температура процесу і вміст марганцю в металі.

З киснем марганець утворює наступні оксиди, які входять до складу мінералів і руд: MnO₂ – двоокис; Mn₂O₃ – окис; Mn₃O₄ – окис-закис; MnO – закис. Вищі оксиди марганцю легко дисоціюють і віддають свій кисень, переходячи в нижчі. Найбільш стійким в цьому відношенні є MnO. Термічна

дисоціація оксидів протікає за наступною схемою (температури дисоціації для повітря, °C):



У рідкому стані залізо і марганець повністю взаємно розчинні, хімічних сполук вони не утворюють. Сплави заліза з 75–85% Mn легкоплавкі, температура плавлення їх біля 1280°C.

У системі Mn-C виявлені карбіди Mn_7C_3 , Mn_3C , Mn_7C_2 , Mn_5C_2 і Mn_{23}C_6 .

Існують наступні силіциди марганцю: Mn_2Si , MnSi і MnSi_3 з температурою плавлення відповідно 1320, 1260 і 1170°C. Найміцнішим з них є MnSi .

Силіциди марганцю є міцнішими з'єднаннями, ніж карбіди, тому із збільшенням вмісту в сплаві кремнію вміст вуглецю в ньому знижується.

У системі Mn-P відоме існування фосфідів Mn_5P_2 , MnP , MnP_2 і MnP_3 , з яких найбільш стійким є Mn_5P_2 .

З сіркою марганець утворює сульфід MnS , MnS_2 . Сульфід марганцю MnS дуже міцна хімічна сполука і має дуже малу розчинність в марганці як в твердому, так і в рідкому стані.

Теплофізичні властивості марганцю узагальнені В. Є. Зинов'євим.

Зв'язок теплоти сублімації L_c , тиску насиченої пари над твердим металом (алотропними модифікаціями марганцю) p і температури T в умовах рівноважного переходу виражається класичним рівнянням Клайперона-Клаузиса:

$$L_c = T \frac{dP}{dT} (V_2 - V_1) \quad (1.1)$$

де $\frac{dP}{dT}$ - похідна від тиску по температурі;

$(V_2 - V_1)$ - зміна об'єму при переході речовини з першої фази (твердої) в другу (газову).

Сублімація металевих кристалів призводить к утворенню в газовій (паровій) фазі одноатомних парів. Для залежності тиску парів над твердим марганцем від температури О.Кубашевський та С.Б. Олкокк приводять вираз (мм.рт.ст.):

$$\lg p_{Mn_r} = -14920T - 1,961 \lg T + 16,19(298 - T_{nn}) \quad (1.2)$$

Саллі О. приводить термодинамічні рівняння, які зв'язують зміну енергії Гіббса з температурою для різних модифікацій марганцю. Найбільш складний вигляд має вираження для перетворень $\alpha - Mn \rightarrow Mn_r$ (Дж/моль):

$$\Delta F^o = 287483 + 7,03T \lg T + 7,07 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,79 \cdot 10^5 T^{-1} - 167,32T \quad (1.3)$$

Фазовий перехід $\beta - Mn \rightarrow Mn_r$ супроводжується зміною ΔF^o , котрі в температурному інтервалі її стійкості можуть бути визначенні по рівнянню (Дж/моль):

$$\Delta F^o = 209411 + 32,38T \lg T + 1,38 \cdot 10^{-3} T^2 - 240,71T \quad (1.4)$$

Сублімація структури $\gamma - Mn$ в температурному інтервалі її стійкості протікає також з більшими енергетичними затратами, котрі кількісно можна оцінити по виразу (Дж/моль):

$$\Delta F^o = 299156 + 55,19T \lg T - 316,69T \quad (1.5)$$

Для перетворень $\gamma - Mn_r \rightarrow Mn_r$ функція $\Delta F^o(T)$ матиме вигляд (Дж/моль):

$$\Delta F^o = 300913 + 61,0T \lg T - 336,3T \quad (1.6)$$

Розраховані по наведеним виразам чисельні значення функцій $\Delta F^{\circ}(T)$ для переходів $Mn_T(\alpha-, \beta-, \gamma-, \delta-) \rightarrow Mn_{\Gamma}$ наведені в табл. 1.1.

Фазовий перехід $Mn_{\text{ж}} \leftrightarrow Mn_{\Gamma}$ представляє процес кипіння однокомпонентної рідини. Рівняння для визначення тиску пара марганцю над рідким марганцем має вигляд, Па:

$$\lg p_{Mn} = -14848/T - 3,0281 \lg T + 21,489 \quad (1.7)$$

Теплота пароутворення при точці кипіння марганцю дорівнює 224,46 або 220,286 кДж/моль [2].

Таблиця 1.1 – Значення функцій $\Delta H(T)$ та $\Delta G^{\circ}(T)$ для сублімацій $Mn_T \rightarrow Mn_{\Gamma}$ в температурних інтервалах термодинамічної стійкості кожної алотропної форми марганцю

Фазовий перехід при сублімації марганцю	Температурний інтервал стійкості алотропної форми, К	$\Delta H(T)$, кДж/моль, при температурі, К					$\Delta G(T)$, кДж/моль, при T, К				
		298	1040	1366	1406	1518	298	1040	1366	1406	1518
$\alpha - Mn \rightarrow Mn_{\Gamma}$	298 – 1040	285	276	-	-	-	243	143	-	-	-
$\beta - Mn \rightarrow Mn_{\Gamma}$	1040 – 1366	-	274	269	-	-	-	143	103	-	-
$\gamma - Mn \rightarrow Mn_{\Gamma}$	1366 – 1406	-	-	266	265	-	-	-	103	98	-
$\delta - Mn \rightarrow Mn_{\Gamma}$	1406 – 1518	-	-	-	264	261	-	-	-	98	85

Залежність тиску пару марганцю p_{Mn} від температури описуються наступним рівнянням, Па:

$$\lg p_{Mn} = -12546/T + 10,483 \quad (1.8)$$

Елементи (Fe, Si, C, P, S та ін.) зазвичай є складовими компонентами промислових феросплавів на основі марганцю, знижують тиск пари марганцю та знижують його втрати в ульот.

1.1.2. В'язкість рідкого марганцю

Для характеристики рідкого марганцю приймають величину, яка називається коефіцієнтом кінематичної в'язкості ν .

Відомо, що в'язкість розплавленого металу знижується з підвищенням температури і цей зв'язок описується формулою Є. Андраде [2]:

$$\eta = A(T) \exp(B / RT) \quad (1.9)$$

де функція $A(T)$ більш слабка, ніж B/T , залежить від температури.

Найбільш ґрунтовні експериментальні дослідження в'язкості розплаву марганцю виконано в роботі [3]. Автори вивчили зміну кінематичної ν та динамічної η в'язкості марганцю в інтервалі 1573 – 1973 К (рис. 1.1, 1.2).

З представлених на рис. 1.1 даних видно, що підвищення температури з 1573 до 1973 К супроводжується суттєвим зниженням в'язкості, що обумовлене зміною в структурі розплаву марганцю.

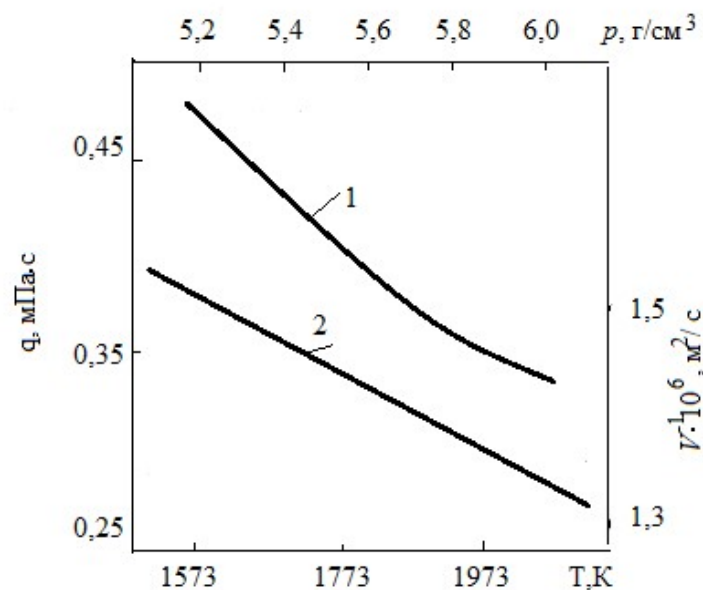


Рисунок 1.1 - Залежність динамічної (1) та кінематичної (2) в'язкості від температури рідкого марганцю та його щільності.

Динамічна в'язкість рідкого марганцю для інтервалу температур 1573 – 1973 К знижується з 0,40 до 0,27 мПа·с (див. рис. 1.1). на підставі даних о кінематичній та динамічній в'язкості автори роботи [3] розраховали коефіцієнт самодифузії атомів марганцю (D_{Mn}). Зв'язок D_{Mn} з температурою, динамічною в'язкістю η_{Mn} та щільністю розплаву ρ_{Mn} має вигляд:

$$D_{Mn} = 6,46 \cdot 10^{-16} T \rho^{1/3} / \eta, \text{ м}^2/\text{с} \quad (1.10)$$

Підвищення температури від 1573 до 1973 К обумовлює зростання значень D_{Mn} від $0,38 \cdot 10^{-8}$ до $0,78 \cdot 10^{-8}$ м²/с, тобто приблизно в два рази (рис. 1.2).

Представлена на рис. 1.2 лінійна залежність $\nu^{-1}(\rho)$ свідчить о малій зміні структури ближнього порядку та характеру міжчастинної взаємодії в рідкому марганці.

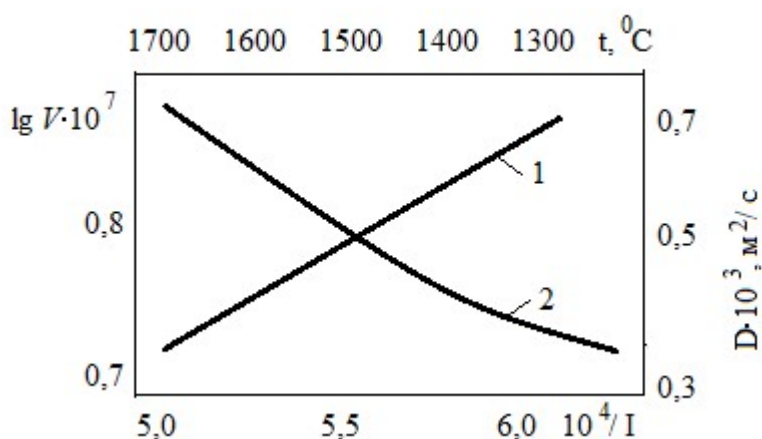


Рисунок 1.2 - Політерми кінематичної в'язкості (1) та самодифузії (2) рідкого марганцю.

Якщо б в розплавленому металі (марганці) мали місце структурні перетворення, які б змінювали характер міжчастинної взаємодії, то це впливало б на відхилення від прямолінійної залежності ν^{-1} від ρ .

1.1.3. Електричний опір марганцю та його сплавів

На даний час виявлена загальна закономірність зміни питомого електричного опору твердого та рідкого марганцю. З підвищенням температури вище температур перетворень $\alpha \cdot Mn \rightarrow \beta \cdot Mn$ (740°C) питомий електроопір знижується в ряду алотропних форм марганцю: $\beta \cdot Mn \rightarrow \gamma \cdot Mn \rightarrow \delta \cdot Mn$, тобто в послідовності спрощення кристалічної структури кожної з вказаних трьох модифікацій марганцю. З представлених на рис. 1.3 даних видно, що для $\alpha \cdot Mn$ на відміну від останніх трьох модифікацій марганцю, коефіцієнт електричного опору dP/dT до 600°C позитивний, а з $600 - 740^\circ\text{C}$ становиться негативним.

Особливої уваги заслуговує розгляд зміни питомого електроопору $\alpha \cdot Mn$.

Більшість авторів стверджують, що величина $\rho_{\alpha \cdot Mn}$ аномально висока порівняно з $\rho_{\beta \cdot Mn}$, $\rho_{\gamma \cdot Mn}$ та $\rho_{\delta \cdot Mn}$, що вчасності зв'язує з наявністю тріщин в зразках, котрим особливо підвержена структура $\rho_{\alpha \cdot Mn}$. Мабуть все ж первопричиною є складна кристалографічна та кристалохімічна структура $\rho_{\alpha \cdot Mn}$.

З літературних даних відомо що, питомий електроопір рідкого марганцю суттєво нижче величин ρ_{Mn} всіх його алотропних форм.

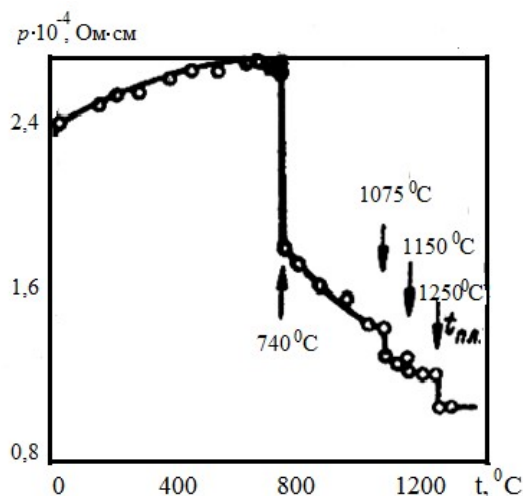


Рисунок 1.3 - Зміна питомого електричного опору марганцю ρ_{Mn} в залежності від температури t .

В дослідженнях Ю.А. Акшенцева та ін. [5] використовували марганець високої чистоти (99,98% Mn) і встановили, що питомий електроопір поліморфних модифікацій та рідкого марганцю з підвищенням температури не знижується, а навпаки збільшується.

Автори робіт [5] заключили, що при плавленні ρ_{Mn} збільшується приблизно на 5%, а по абсолютному значенню величина ρ_{Mn}^p становиться більше, чим ρ_{p-Fe} .

Причиною такої від'ємності в залежності $\rho(T)$ автори бачать в недосконалої раніше використаних методик експериментів, наявність неконтролюємих домішок.

1.2. Марганцеві руди і концентрати

1.2.1. Характеристика марганцевих руд і концентратів

Світові запаси промислових марганцевих руд оцінюють в 12 млрд. т. За походженням розрізняють наступні промислові типи родовищ марганцевих руд: океанічні; осадові морські; та ін. Розвідані в країнах СНД родовища марганцевих руд об'єднують в сім марганцеворудних провінцій: Південноукраїнська - Кавказька; Уральська; Центрально-Казахстанська; Алтас-Саянська; Байкальська; Єнісейська і Приморська.

В Україні зосереджено 21% світових розвіданих родовищ марганцевих руд. Ми маємо в своєму розпорядженні найбільший марганцевий басейн в світі Нікопольський на території Запорізької і Дніпропетровської областей, де сконцентровано 2,25 млрд. т. марганцевих руд, а також Федоровське родовище, що захоплює Дніпропетровську і Херсонську області з ресурсом 700 млн. т., Большетокмакським родовищем (Запорізька обл.) – 1,5 млрд. тонн.

Основна кількість марганцевих руд добувається в Нікопольському (~ 80 %) і Чіатурському (~ 20 %) марганцеворудних басейнах. Найбільш поширені карбонатні і змішані марганцеві руди (70,3 % від загальних запасів); оксидні складають 28,3%. Марганцеві руди основних родовищ характеризуються порівняно високим вмістом фосфору (0,2–0,3 %). Марганець входить до складу великого числа мінералів (більше ста), проте лише небагато з них утворюють промислові марганцеві руди, найважливішими з яких є: піролюзит - MnO_2 (63,2%Mn); манганіт – $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (60,4%Mn); брауніт – Mn_2O_3 (69,6%Mn); псиломелан - $4\text{MnO}_2 \cdot \text{RO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (-); родохрозит – MnCO_3 (47,8%Mn); родоніт - $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (41,9%Mn); гаусманіт – Mn_3O_4 (72,0%Mn). Марганець знаходиться в рудах головним чином у вигляді кисневих з'єднань. З оксидів марганцю при звичайній температурі і нормальному тиску найбільш стійкий перекис марганцю MnO_2 . Найменш стійким за тих же умов є закис марганцю, тому відповідні нею мінерали дуже рідкі. Найбільше поширення мають мінерали, в яких переважає чотиривалентний марганець (піролюзит, псиломелан).

Окисні руди Нікопольського родовища представлені піролюзитом, манганітом, псиломеланом. Щільність зразків оксидних руд змінюється від 2,1 до 4,2 г/см³, пористість - від 3 до 47 %. Карбонатні руди відносяться до ізоморфного ряду манганокальцит-кальцієвий родохрозит. Останній містить в середньому 80–86 % MnCO_3 ; 14–20% CaCO_3 (39,8–42% Mn). Манганокальцит має змінний склад %: 28–58 MnCO_3 ; 42–56 CaCO_3 ; (13–30 Mn).

Нерудні мінерали в марганцевих рудах представлені кварцем, польовим шпатом, опалом, халцедоном, глауконітом.

Окислені руди зосереджені в основному в Чіатурському басейні. Це неоднорідні мінеральні маси мають наступний хімічний склад, %: Mn 15–43; SiO_2 13–58; Fe_2O_3 2,4–4,3; Al_2O_3 0,75–5,2. Середній вміст марганцю 27 %. Щільність рудних зразків складає 1,7–3 г/см³, пористість досягає 34 %.

Значні запаси марганцю є в Австралії (13%), Бразилії (2,5%), Індії (1,6%), Африці (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Усереднені хімічні склади марганцевих руд світових експортерів

Країна	Хімічний склад, % на суху масу							
	Mn	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	P	CaO	BaO	ВПП
Бразилія	47,5	6,70	3,65	8,10	0,10	0,23	2,23	–
Габон	47,4	4,17	6,00	6,73	0,11	0,2	0,2	–
Австралія	48,3	5,3	9,30	3,10	0,07	0,3	1,06	8,3
ЮАР	47,2	11,9	5,65	0,37	0,04	6,0	0,4	4,0
Казахстан	40,5	2,7	16,7	4,80	0,014	2,5	–	11,7
Грузія	40,7	1,40	8,65	2,83	0,208	2,35	–	11,0
Україна	46,6	6,2	5,60	0,46	0,203	0,92	–	15,1

Марганцева руда, що добувається з надр, піддається збагаченню наступними методами: промиванням, гравітаційним, магнітним, флотацією. При цьому в отримуваних концентратах збільшується вміст марганцю в результаті відділення великої кількості порожньої породи. Використання збагачених марганцевих руд (концентратів) знижує питому витрату електроенергії, підвищує витягання марганцю і покращує техніко-економічні показники виробництва марганцевих феросплавів в електропечах.

1.2.2. Вимоги до якості марганцевих концентратів

Нормативною документацією, що діє, якість товарних марганцевих концентратів Нікопольського басейну (табл. 1.3) регламентується вмістом марганцю і діоксиду кремнію, а також кількістю вологи в кожному сорті. Оскільки в рудних мінералах міститься фосфор, після збагачення марганцевих руд його вміст в товарних концентратах (співвідношення концентрацій фосфору і марганцю) практично не змінюється. В процесі промивання

марганцевої оксидної руди у відмиті шлами витягується до 35 % фосфору від загальної його кількості у вихідній руді. Масова доля фосфору і діоксиду кремнію в класифікованій і некласифікованій рудах не є показниками бракувань і визначаються в середньомісячних пробах.

Таблиця 1.3 – Склад концентратів Нікопольського марганцеворудного басейну по ТУУ 13.2- 00190911-001-2004

Сорт	Масова доля марганцю, %, н.м	Масова доля вологи, %	Масова доля фосфору, %	Масова доля діоксиду кремнію, %
I	43,0	16,0	0,135-0,245	12,0-17,0
ІБ	41,0	16,0	0,135-0,245	15,0-20,0
II	34,0	22,0	0,130-0,245	25,0-30,0
III	25,0	23,0	0,140-0,245	30,0-35,0

При виплавці різних видів марганцевих сплавів до якості марганцевої сировини пред'являються певні вимоги:

1. Вміст марганцю (%Mn)
2. Питомий вміст фосфору (модуль фосфору) $mP = (\%P / \% Mn)$
3. Питомий вміст кремнезему (модуль кремнезему) $mSiO_2 = (\%SiO_2 / \% Mn)$
4. Питомий вміст заліза (модуль заліза) $mFe = (\%Fe / \% Mn)$
5. Основність рудної породи $B = (\%CaO + \%MgO / \%SiO_2)$
6. Вологість (%H₂O)
7. Гранулометричний склад

Вміст марганцю є основним показником якості сировини, яка впливає на всі техніко-економічні показники плавки.

У марганцевих рудах і концентратах Нікопольського і Чіатурського родовищ є певний зв'язок між вмістом марганцю і вмістом домішок (фосфор,

кремнезем, залізо). Для металургійної практики найбільш коштовною є не абсолютна кількість домішок, а їх питомий вміст (модулі).

Величина модуля фосфору ($\%P / \% Mn$) вказує на можливість здобуття стандартного по фосфору сплаву.

Модуль кремнезему ($\%SiO_2 / \% Mn$) визначає можливість здобуття сплаву із заданим вмістом кремнію і визначає умови шлакоутворення.

Модуль заліза ($\%Fe / \% Mn$) вказує на можливість здобуття сплаву із стандартним вмістом марганцю.

Важливим показником якості марганцевої сировини є основність рудної породи ($\%CaO + \%MgO / \%SiO_2$), яка визначає кратність шлаку і міру відновлення марганцю в метал.

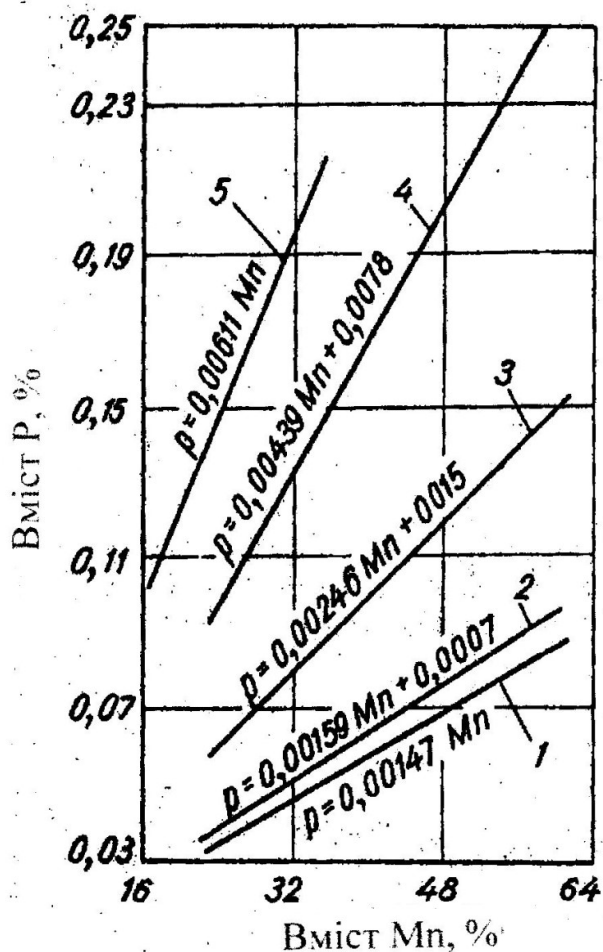
Вміст води в концентраті ($\%H_2O$) визначає необхідну міру сушки його і впливає на витрату електроенергії при плавці.

Велике значення для ведення плавки має гранулометричний склад концентратів. Наявність значної кількості дрібної фракції (0-5мм) різко погіршує роботу печі і вказує на необхідність окускування концентрату.

1.2.3. Розподіл фосфору між продуктами збагачення марганцевих руд

Наявність величезних запасів руд привела до широкого застосування в нашій країні лише механічних способів збагачення, причому найбільш розроблені схеми збагачення окисних марганцевих руд. Витягання марганцю в концентрати по тресту «Нікопольмарганець» складає 66,7%, причому тільки 2,7% марганцю було витягнуто в сорт А, вихід якого склав лише 1,45% з вмістом фосфору менше 0,2% і $P/Mn - 0,0037$.

Вміст фосфору, пов'язаного з марганцевими мінералами, різко відрізняється для різних родовищ і навіть ділянок одного і того ж родовища (рис. 1.4) [5].



1-Північного; 2-Чіатурського; 3-Нікопольського (Марьєвська і Грушевська ділянки); 4-Нікопольського (Олександрівська і Богданівська ділянки); 5-Нікопольського (карбонатна руда Марьєвської ділянки).

Рисунок 1.4 - Залежність вмісту Mn і P, пов'язаного з марганцевими мінералами, в продуктах збагачення митої руди родовищ.

Цим і пояснюється можливість отримання з руд концентратів з різним вмістом фосфору. Для з'ясування розподілу фосфору між продуктами збагачення було проведено дослідження двох проб марганцевої руди Нікопольського родовища : перша проба відібрана з Грушевської ділянки, друга - зі Східного кар'єру.

У табл. 1.4 приведені результати дослідів по вивченню розподілу марганцю і фосфору при промиванні руд.

Таблиця 1.4 - Вихід продуктів, вміст і витягання марганцю і фосфору при промиванні руд Нікопольського родовища

Продукти промивання	Вихід продукту, %	Вміст, %		Витягання, %		P/Mn
		Mn	P	Mn	P	
Проба №1						
Мита руда	62,9	37,2	0,24	88,1	62,0	0,0065
Шлам	37,1	8,5	0,25	11,9	38,0	0,0295
Початкова руда	100,0	26,5	0,244	100,0	100,0	0,0092
Проба №2						
Мита руда	72,2	40,3	0,225	81,9	75,5	0,0056
Шлам	27,8	23,2	0,190	18,1	24,5	0,0082
Початкова руда	100,0	35,6	0,215	100,0	100,0	0,0061

З табличних даних видно, що в миту руду переходить 62,0-75,5% P, або на 1% Mn митої руди витягається 0,7-0,9% P, тоді як на 1% Mn шламів витягається 3,2-1,35% P. Питомий вміст фосфору в митій руді знижується до 0,0055-0,0065, проти 0,008-0,009 в незбагаченій руді. Отже, операцію промивання можна вважати ефективним способом дефосфорації марганцевих руд.

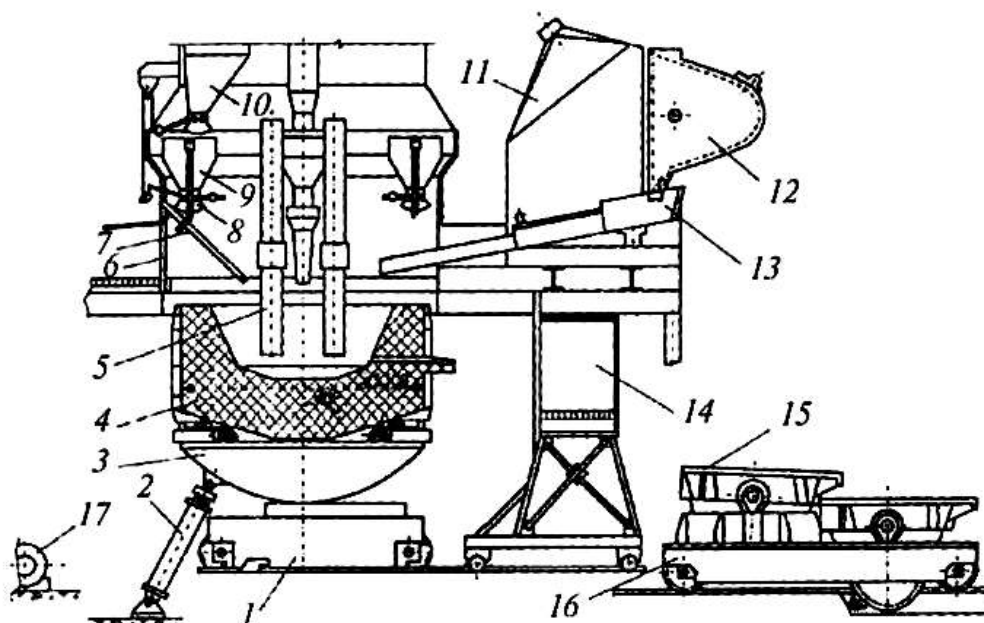
Певний інтерес представляє розподіл фосфору між продуктами збагачення митої руди при виділенні марганцевих концентратів гравітаційним методом. В результаті збагачення промитої руди фосфор тільки перерозподіляється між сортами концентратів, а значення величини відношення фосфору до марганцю залишається високим.

Таким чином, в результаті збагачення марганцевих руд фізичними методами (промивання і відсадження) має місце значна міра дефосфорації,

проте разом з цим спостерігаються великі втрати марганцю з шламами, що становлять близько 30%.

1.3. Огляд та характеристика відомих способів виплавки марганцю металевого

Металевий марганець силікотермічного виробництва По ГОСТ 6008-90 виплавляється двох марок: Мн965 (Mn не менше 96,5 %) і Мн95 (Mn не менше 95,0 %) по трьох стадійній технологічній схемі в дугових електропечах типу РК0 -7 (рис. 1.5) з трансформаторами номінальною потужністю 7МВ·А [6].



1 – візок викату ванни; 2- гідроциліндр механізму нахилу печі; 3 – люлька; 4 – периклазова футеровка печі; 5 – графітовані електроди; 6 – штори з витяжним зонтом; 7 – завантажувальний лоток; 8 – щелепний затвор; 9 – проміжний бункер; 10 – пічний бункер; 11 – камера з витяжним зонтом; 12 – ківш з мало фосфористим шлаком; 13- заливний жолоб; 14 – візок горнового майданчику; 15 – метало прийомний ківш; 16 – ковшовий візок.

Рисунок 1.5 - Рафінувальна електропіч потужністю 7 МВА з викаткою ванною.

Для виплавки металевого марганцю застосовують шлак двох видів МФШ і ШМП - 78, передільний силікомарганець (СМнП) і вапно [7]. У залежності від агрегатного стану шлаку і силікомарганцю, виплавка металевого марганцю може вестися за чотирма варіантами: застосування тільки твердих компонентів (варіант 1), рідких ШМП (МФШ) і твердого СМнП (варіант 2), рідких ШМП (МФШ) і СМнП (варіант 3) і, в основному, рідких ШМП і СМнП, але з часткою недостаючи частин шлаку і силікомарганцю у твердому стані.

Багатоваріантність технології виплавки металевого марганцю обумовлює необхідність забезпечення технологічного процесу розрахунковими даними для складання співвідношення компонентів шихти (шлаку, силікомарганцю, вапна) і при необхідності коригування процесу по ходу плавки.

За традиційно існуючим положенням технологічна документація містить дані розрахунку шихти для умовно прийнятого базового варіанту з конкретним хімічним складом вихідних компонентів і табульований даними складу шихт з урахуванням зміни хімічного складу шлаку і силікомарганцю в межах, передбачених стандартами заводу.

Плавка металевого марганцю по окремим технологічним операціям в часі складається з окремих періодів, а саме: заправка ванни печі, завантаження основної кількості твердого силікомарганцю; заливка рідкого шлаку ШМП, заливка рідкого силікомарганцю; завантаження вапна; розплавлення шихтових компонентів, завантаження решти твердого силікомарганцю; продування (перемішування) ванни стисненим повітрям, випуск шлаку і металевого марганцю через одну лютку.

Обов'язковою умовою достовірності розрахунку шихти являється прийняття обґрунтованих коефіцієнтів перерозподілу компонентів між продуктами плавки: металевим марганцем, відвальним шлаком і газовою фазою (в ульот). Чисельні значення їх встановлюються шляхом попереднього проведення матеріальних балансів плавки. Нижче приведу можливі показники ступеню переходу елементів при виплавці марганцю з використанням ШМП-78Б (табл. 1.5)

Прийнято що ШМП-78 і СМнП мають наступний хімічний склад(мас%):

ШМП-78 – 36,5 Mn; 36,3 SiO₂; 7,5 CaO; 3,6 MgO; 0,2 FeO; 0,03 P;

СМнП – 68,5 Mn; 28,5 Si; 2,4 Fe; 0,05 C; 0,06 P.

Таблиця 1.5 - Розподіл елементів Mn, Fe, Si і P між продуктами плавки марганцю металевого

Елемент	Компонент шихти	Ступінь переходу елементу ,%		
		В метал	В шлак	В ульот
Mn,	ШМП-78	39,0	52,5	8,5
	СМнП	100	-	-
Fe	ШМП-78	90,0	10,0	-
	СМнП	100	-	-
Si	ШМП-78	65,0	33,0	2,0
	СМнП	90,0	5,0	5,0
P	СМнП	9,0	91,0*	-

*фактично $\eta=75-80\%$

Плавка при використанні твердих компонентів шихти. Заправка різних ділянок футеровки ванни печі виробляється вапном з ущільненням її трамбівками. Частина вапна, що залишилася, завантажується до бічних стінок ванни, що зменшує тепловий вплив дуг на периклазову футеровку ванни, в період до повної асиміляції вапна шлаковим розплавом. Для набору струмового навантаження, після заправки ванни, в піч заливають 1-1,5 т рідкого відвального шлаку від попереднього випуску плавки. Потім завантажується твердий ШМП і СМнП і ведеться процес розплавлення шихти. Плавлення шлако-флюсової суміші на максимальній потужності трансформатора (1-3 ступеня для печей 5 МВА і 5-3ступені для 7 МВА).

У міру накопичення розплаву шлаку, формування у ванні шлако-флюсового розплаву протікають реакції відновлення марганцю з закису марганцю кремнієм силікомарганцю. Розплав силікомарганцю поступово збіднюється змістом кремнію, а шлако-флюсовий розплав - закисом марганцю. Завантаження останньої порції силікомарганцю закінчується за 40 хвилин до закінчення плавки.

Одним із головних завдань в заключний період плавки є створення умов для рафінування рідкого марганцю у ванні печі від кремнію. За 20 - 25 хвилин до кінця плавки ванну перемішують - стисненим повітрям (2 - 3 атм.) шляхом занурення сталевий трубки в розплав шлаку. Готовність плавки до випуску визначається відповідністю змісту кремнію в металі (пробі) до вимог стандарту, обсягом знімання електроенергії, встановленим з урахуванням маси завантаження твердого шлаку і загальним змістом ванни печі. При використанні твердих компонентів шихти обсяг електроенергії регламентують, виходячи з необхідності витрати 2000 кВт·год на тонну завантаженого шлаку ШМП.

Плавка з використанням рідкого ШМП твердого СМнП. Обробка ванни після випуску чергової плавки і заправка її вапном відбувається в тому ж обсязі операції, як і при плавці марганцю з використанням шлаку і силікомарганцю. Після подачі у ванну усієї кількості міцного вапна в піч завантажують 1-1,5 т силікомарганцю з подальшою виливкою рідкого ШМП по водо охолоджуваному металевому жолобу з двох ковшів. Ємність ковшів для заливки шлаку в печі 5 МВА мають обсяг 3 м³, в печі 7 МВА мають обсяг 5 м³. Набір струмового навантаження здійснюється на печах 5 МВА - на 5 або 4 сходинок, шляхом опускання електродів до зіткнення їх торців з рідким шлаком. Після набору навантаження у ванну печі завантажується решта встановленої з розрахунку навіски вапна, а частину силікомарганцю, що залишилася, задають за 40-50 хв. до закінчення плавки. Після продувки ванни стисненим повітрям і відбору проби на контрольне вміст кремнію в металі,

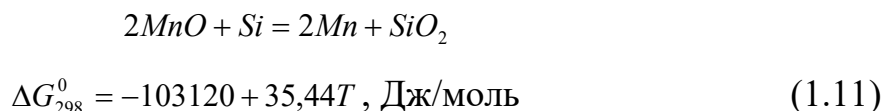
продукти плавки випускають через одну лютку в сталеві ковші, перший з яких має добре сформовану корку з відвального шлаку попередньої плавки.

Плавка з використанням рідких ШМП і СМнП. Заливка ШМП з ковша по водо охолоджуваному жолобу в ванну, що добре заправлена вапном. Проводиться набір струмового навантаження і завантажується залишився частина вапна. Залежно від стану футеровки ванни печі силікомарганець рекомендується заливати до або після асиміляції вапна передільним шлаком. Послідуючі операції плавки - рафінування металу від кремнію, контроль готовності плавки і випуск продуктів плавки - ведуться за описаними вище технологіями.

Плавка комбінованими способами. Найбільш раціональною технологією є отримання металевого марганцю, плавка з використанням рідких ШМП і СМнП. У випадку, коли рідких компонентів шихти недостатньо використовують певні частки шлаку та силікомарганцю у твердому вигляді. Всі операції по обслуговуванню ванни печі при комбінованому способі плавки проводяться в колишніх обсягах як і при отриманні марганцю за описаними вище технологіям. Відмінною особливістю комбінованого способу є завантаження в піч недостаючих кількостей твердого шлаку і силікомарганцю, що проводиться перед заливкою передільного шлаку (силікомарганцю). Набір струмового навантаження і електричний режим плавки корегується відповідно до розроблених регламентами плавки комбінованим способом.

1.3.1. Термодинаміка реакцій силікотермічного процесу

Металевий марганець отримують відновленням оксидів марганцю кремнієм силікомарганцю. У випадку взаємодії чистих компонентів процес описується реакцією:



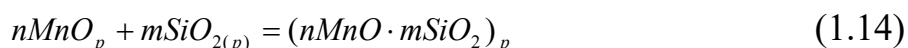
Однак реально рівновага шлак-метал настапує при наявності в металевій фазі розчиненого кремнію. З урахуванням утворення 1 %- ого розчину кремнію в марганці отримана залежність ΔG_{298}^0 від температури:

$$\Delta G_{298}^0 = -98680 - 111,94T + 13,55T \lg T - 19,85 \cdot 10^{-3} T^{-2} \quad (1.12)$$

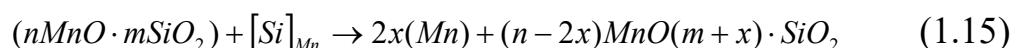
Апроксимація цього зв'язку, лінійної для інтервалу 1200-1700 °С, дає вираження, Дж/моль:

$$\Delta G_T^0 = -47000 + 91,45T \quad (1.13)$$

В наближенні до реально протікаючих процесів необхідно враховувати теплоти змішування оксидів в шлаці по реакції:

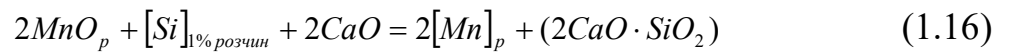


оскільки марганець відновлюється з високомарганцевих розплавів, а продукт реакції SiO_2 також зв'язується з MnO , що враховується в реакції:



Для підвищення активності MnO в шлаковій фазі в шихту вводять CaO , що при прочих рівних умовах зміщує цю реакцію в сторону більш повного виходу марганцю.

Для реакції з урахуванням утворення ортосилікату марганцю:



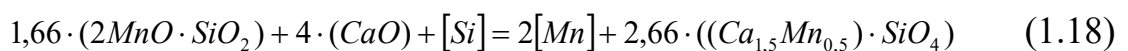
вираз зміни енергії Гіббса має вигляд:

$$\Delta G_{(1800-1900)}^0 = -184800 + 86,47T \quad (1.17)$$

Добавка CaO в систему $MnO-SiO_2$ призводить к збільшенню теплового ефекту реакції відновлення MnO кремнієм, однак кількість теплоти, яка виділяється при цьому, виявляється недостатньою для протікання позапічного процесу.

Термодинамічні та експериментальні дослідження реакцій відновлення MnO кремнієм, що є основною при електросилікотермічному отриманні металевого марганцю, показали що, якщо забезпечується необхідний вміст кремнію в металі не більш 0,8 – 1,8 %, близький к рівноважній концентрації MnO складає 13 – 15 % при основності шлаку $(CaO)/(SiO_2) = 1,40 \dots 1,45$ при отриманні марганцю силікотермічним способом. Це є однією з головних причин великих втрат марганцю (до 40%).

З урахуванням кінцевого шлаку, який знаходиться в рівновазі з рідким марганцем та вміщує 0,8 - 1,8 % Si, балансове рівняння процесу має вигляд:



Динаміка зміни хімічного складу шлаку по ходу плавки тривалістю 3,0-3,2 годин, ілюструється даними рис. 1.6 [5].

Слід зазначити, що вміст MnO в кінцевому шлаку залежить від ряду чинників і, передусім, від основності, а точніше від активності закису марганцю α_{MnO} в шлаку і активності кремнію α_{Si} , розчиненого в марганці, що виходить з приведеної вище реакції. Для статистичної обробки хімічного аналізу шлаку і

металу промислових плавок взаємодії MnO шлаку з кремнієм можна представити реакцією:

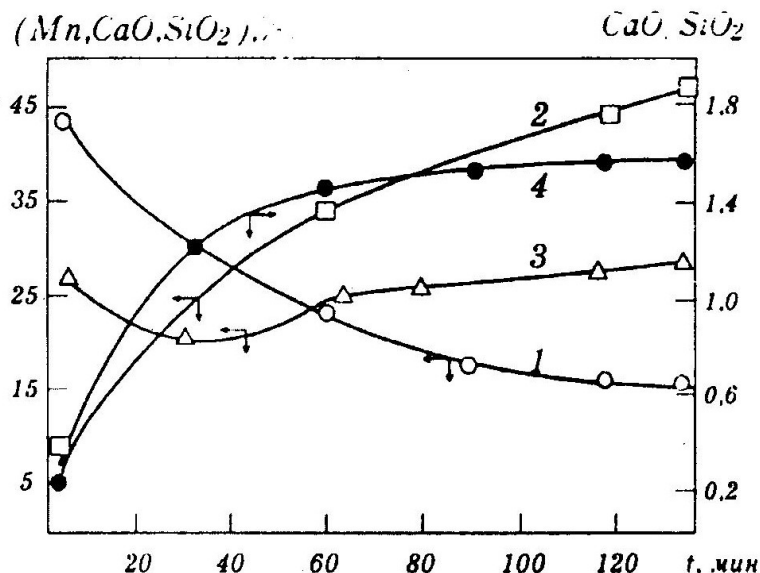


Рисунок 1.6 - Зміна вмісту в шлаку Mn (1), CaO (2), SiO₂ (3) і його основності CaO/SiO₂ (4) по ходу силікотермічної плавки металевого марганцю.

Характеристика рівноваги цієї реакції при певній основності шлаку має вигляд:

$$K_{Mn,Si}^1 = \frac{[\%Mn]^2 (\%SiO_2)}{(\%MnO)^2 [\%Si]} \quad (1.20)$$

Криві залежності $K_{Mn,Si}^1$ при певному значенні основності шлаку мають максимуми при основності (%SiO₂) 1,60-1,65 (див. рис. 1.7) [9].

Залежність $K_{Mn,Si}^1$ від основності шлаку і вмісту кремнію в марганці описується рівнянням (див. рис. 1.8):

$$K_{Mn,Si} = -0,334[\%Si] + \lg \beta \quad (1.21)$$

$$\beta = \left[4,85 \left(\frac{\%CaO}{\%SiO_2} \right)^2 - 15,6 \left(\frac{\%CaO}{\%SiO_2} \right) + 13,1 \right]^{-1} + 0,2 \cdot 10^3 \quad (1.22)$$

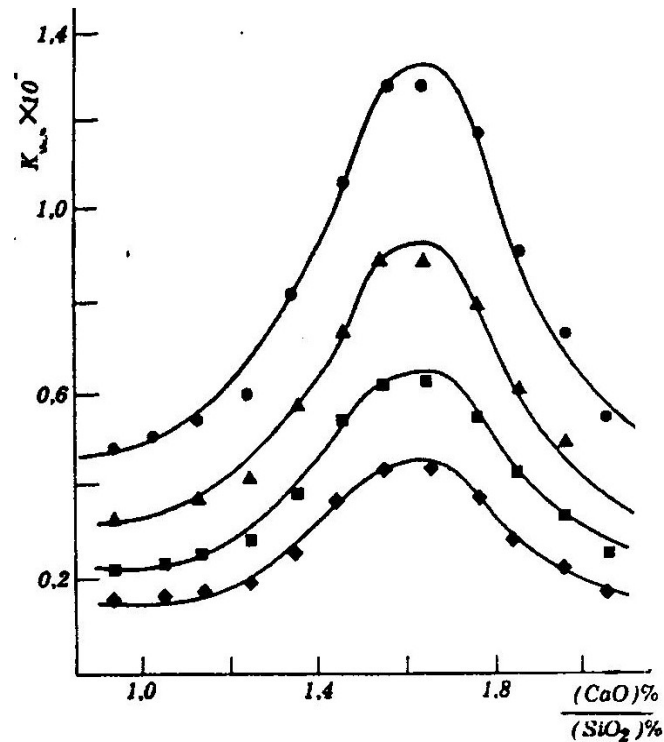
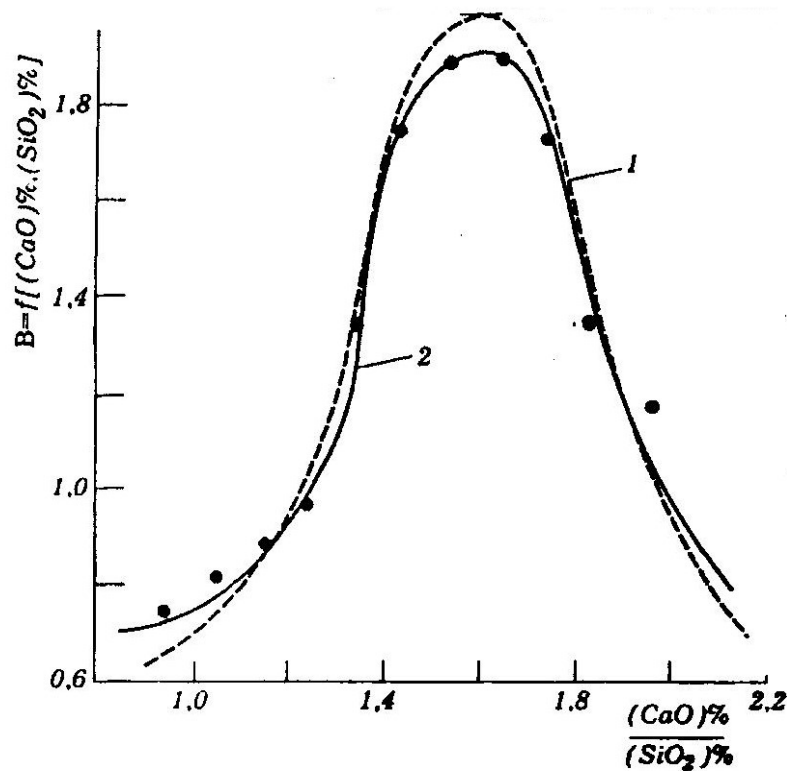


Рисунок 1.7 - Залежність $K_{Mn,Si}^1$ від основності шлаку CaO/SiO_2 .

Однією з причин зменшення чисельного значення характеристики рівноваги реакції $K_{Mn,Si}^1$ при підвищенні так званої бінарної основності шлаку CaO/SiO_2 понад 1,6-1,65 являється утворення в шлаку іонів марганцю вищої валентності, наприклад (Mn^{3+}) , хоча в розрахунках приймалося існування в шлаку іонів (Mn^{2+}) . Відношення $(Mn^{3+})/(Mn^{2+})$ залежить від ряду чинників : основності шлаку, окислювального потенціалу газової фази і температури.

Важливо відмітити, що при аналізі процесу відновлення марганцю кремнієм слід було б враховувати вплив не лише бінарною, але і тернарною основності шлаку, тобто $[(\%CaO) + (\%MgO)]/(\%SiO_2)$.



1- крива побудована по рівнянню 1,22; 2- крива побудована за дослідними даними.

Рисунок 1.8 - Залежність величини β від основності шлаку.

На відміну від CaO оксид магнію менш схильний до утворення в шлаку марганцю вищої валентності і тому підвищення вмісту MgO в шлаку може чинити позитивний вплив на ряд властивостей шлаку і витягання марганцю.

1.3.2. Особливості трьохстадійної схеми виплавки металевого марганцю

Відмітною особливістю силікотермічного способу виплавки марганцевих феросплавів, на відміну від вуглетермічного способу, являється можливість отримання феросплавів з низьким вмістом вуглецю, що обумовлює необхідність застосування трьохстадійної технологічної схеми і різних по своїй фізико-хімічній суті трьох електропічних процесів. Металевий марганець

силікотермічного способу виробництва по хімічному складу повинен задовольняти вимогам ГОСТ 6008-90 для марки Mn 95.

Таблиця 1.6 - Хімічний склад металевого марганцю (ГОСТ 6008-90)

Марка	Масова доля, %					
	Mn min	C	Si	P	S	N
		Max				
Mn 95	95	0,20	1,8	0,07	0,05	-

Питомі витрати шихтових матеріалів і електроенергії при виплавці металевого марганцю приведені в табл. 1.7.

Таблиця 1.7 - Питомі витрати шихтових матеріалів, електроенергії, електродів і вогнетривів при виробництві металевого марганцю

Найменування	Металевий марганець
Шлак марганцевий передільний ШМП 78 (база 48% Mn), кг/т	2600
Відновник, передільний силікомарганець, кг/т	767
Вапно (база 88% CaO), кг/т	2300
Електроди графітовані, кг/т	16,0
Питома витрата електроенергії, кВт·год	3700
Футерування, цеглина периклазова, кг/т	55
Відносна продуктивність печі РКО-7	1
Середня тривалість плавки, год	3,2

Трьохстадійна технологічна схема виробництва металевого марганцю представлена на рис. 1.9 [8].

На першій електропічній стадії отримують товарний високовуглецевий феромарганець ФМн78Б і передільний високомарганцевий низькофосфористий шлак ШМП 78. З використанням передільного шлаку ШМП 78 на другій стадії виплавляють низькофосфористий і низьковуглецевий беззалізний передільний силікомарганець. На третій стадії отримують товарний металевий марганець, застосовуючи рідкий передільний шлак ШМП 78, силікомарганець і вапно. Технологічні операції виконуються в наступній послідовності. Після випуску

марганцю і шлаку з печі у ванну з периклазовим футеруванням завантажують свіжообпалене вапно газового випалення [9], а потім заливають по жолобу передільний марганцевий шлак ШМП 78 і завантажують декількома навішуваннями розрахункову кількість відновника - передільного силікомарганцю.

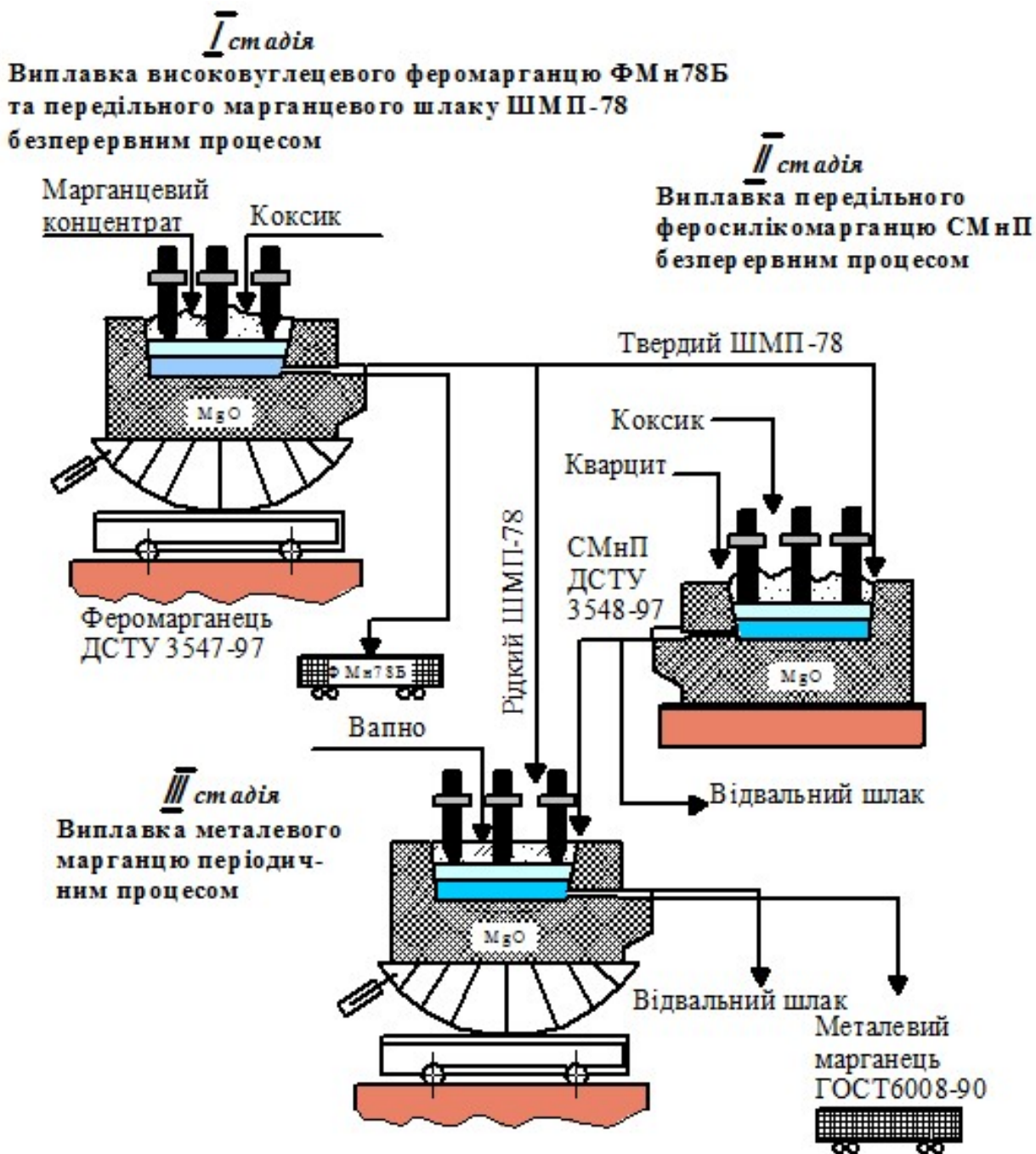


Рисунок 1.9 - Трьохстадійна технологічна схема виробництва металевого марганцю силікотермічним способом.

У кінці плавки марганець в печі рафінують від кремнію стислим повітрям шляхом занурення відшлакованої сталеві трубки в розплав. На 1т металевого марганцю утворюється 4,0 т відвального шлаку, з яким втрачається 450-500 кг MnO.

Таблиця 1.8 - Хімічний склад відвального шлаку

Найменування	Масова доля, %						
	MnO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	P
Відвальний шлак	14-16	40-44	4-5	3,2-3,8	27-30	0,3	0,009

Тривалість випуску складає 10 – 15 хвилин. Після повного виходу металу і шлаку піч повертають в нормальне положення та підготавлюють для проведення наступної плавки.

Готовність плавки к випуску визначають по пробі взятій з ванни. Під кожен випуск на печі 7МВА приготавлюють два ковша ємністю 5м³, котрі встановлюють каскадно. При цьому, з метою зниження втрат металу допускається випуск двох плавок в один ківш 5м³.

Для збереження ковша від прогару, перший ківш для прийому сплаву встановлюють під лютку зі шлаковим гарнісажем до рівня носка, другий – порожній, змочений вапняним розчином за допомогою спеціального пристрою, носки ковшів обмазують розчином периклазового порошку в рідкому склі, в співвідношенні 2:1.

1.3.3. Технологічні процеси виробництва малофосфористого шлаку

Вибір методу отримання безфосфористого або низькофосфористого шлаку залежить від призначення обезфосфорування руд або концентратів. безфосфористий шлак (48% Mn, 0,01-0,015% P) виплавляється з концентратів І

сорту і сорту А і призначені для отримання металевого марганцю. Низькофосфористий шлак (35-45% Mn, 0,03% P) є продуктом дефосфорації бідних окисних або карбонатних концентратів.

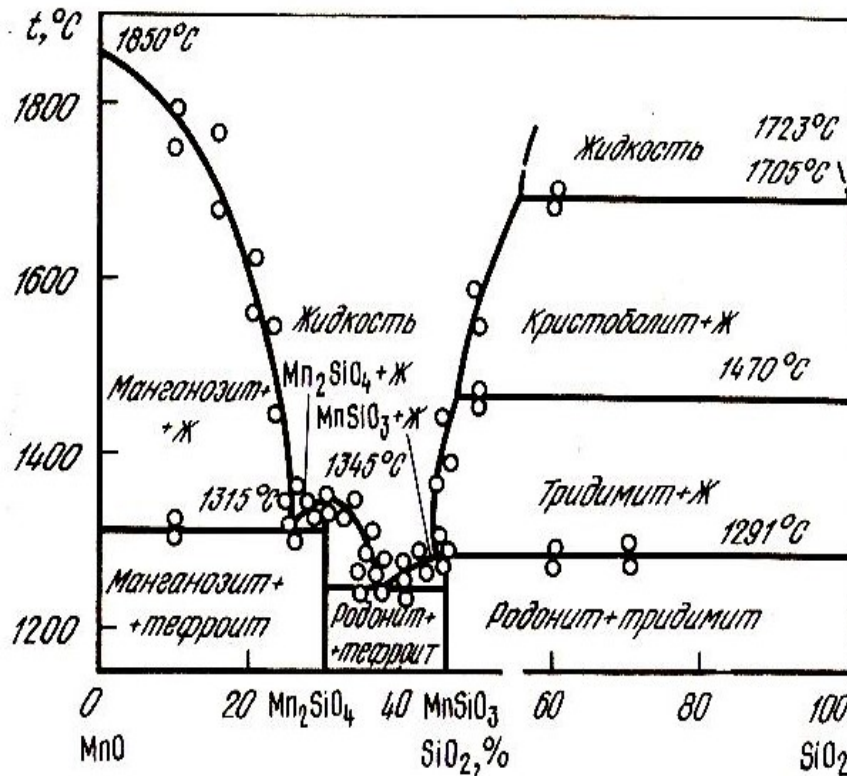


Рисунок 1.10 - Діаграма стану MnO - SiO₂.

Для виплавки металевого марганцю використовується сорт А Нікопольського або I сорт Чіатурського родовища. По своєму складу ці сорти концентратів відповідають приблизно 8-12% SiO₂ і близько 60-65% MnO.

З діаграми стану MnO - SiO₂ (рис. 1.10) слідує, що рудний розплав такого складу має високу температуру плавлення.

Температура плавлення MnO складає 1850 і SiO₂ - 1723 °С. Шлак, що містить 0-20% SiO₂, має гетерогенний склад (манганит+рідина) і рідко рухливість його дуже низька.

Склад шлаку робить первинне явище на міру дефосфорації марганцевих концентратів. Так, збільшення вмісту MnO в системі MnO - SiO₂, чинить істотний вплив на величину між фазного натягнення, яке прямолінійно

знижується зі збільшенням вмісту MnO в шлаку. Отже, MnO є поверхнево активним компонентом шлакової фази. Чим більше P₂O₅ в шлаку, тим нижче міжфазне натягнення на межі розділу залізофосфористих сплавів з розплавом MnO - SiO₂ -P₂O₅. Якщо концентрація фосфору складає 0, 5, 10, 20%, то при відношенні MnO/SiO₂, рівному 2, поверхневе натягнення відповідно дорівнює 430, 520, 450, 360 ерг/см², а міжфазне натягнення - 1100, 920, 790, 810 ерг/см².

З аналізу даних міжфазної вільної енергії виходить, що з боку оксидної фази відбувається адсорбція на міжфазній межі катіонів марганцю, а з боку металевої фази - фосфору, що обумовлює утворення на цій межі зв'язків P - O - Mn - O. Зі збільшенням вмісту MnO в шлаку підвищується і рівноважний вміст в ньому фосфору. При відношенні MnO/SiO₂= 2,71 рівноважна концентрація фосфору складає 0,0166% а при 3,67-0,166%.

У концентраті сорту А відношення MnO/SiO₂ дорівнює приблизно 5 і, отже, рівноважний вміст фосфору в шлаку такого складу має бути не вище 0,2% і тільки зменшення відношення MnO/SiO₂ до 2 за рахунок присадки кварциту створює умови для отримання шлаку з низьким вмістом фосфору (0,015%). Загалом схема дефосфорації рудних розплавів може бути представлена за умови проходження процесу дефосфорації на межі коксик - розплав таким чином. Оскільки фосфор є поверхнево-активним елементом, він постійно концентруватиметься на поверхні шару, що полегшує його взаємодію по приведених раніше реакціях. Разом з цим утворюватиметься марганець, який поглинає відновлений фосфор.

Різниця питомих ваг рідкого королька і шлаку при певному розмірі королька забезпечить умови його осадження. У міру витрачання фосфору, що знаходиться поблизу розділу фаз шлак-коксик, процес лімітуватиметься доставкою фосфору до межі розділу шлак-коксик, чому сприяє градієнт концентрації.

Оскільки фосфор в якийсь момент часу (τ) витрачений, а коксик постійно знаходиться у контакті з розплавом марганцю і заліза, за період часу ($\tau+\Delta\tau$) буде відновлено певну кількість марганцю і заліза вуглецем коксику. Можна

увияти, що у цей момент концентрація фосфору в корольку дорівнює нулю. Як тільки пройде деякий відрізок шляху (Δx), вуглець королька взаємодіятиме з киснем фосфатів, і відновлений фосфор може поглинатися металом королька. В результаті проходження цих реакцій вміст фосфору підвищується, а вуглецю - знижується до рівноважного з шлаком на якійсь ділянці шляху.

При цьому, судячи з приведених даних, зміниться поверхнева енергія королька металу, набувши певного постійного значення. Подальший рух королька в розплаві до металевої ванни визначатиметься тільки фізичними умовами осадження, визначеними законом Стоксу. Дефосфорація розплаву за рахунок вуглецю може йти на межі метал-шлак. Відновлений фосфор в цьому випадку засвоюється в ванні металу.

Основне призначення процесу - отримання з окисних марганцевих концентратів передільного високомарганцевого шлаку з дуже низьким вмістом фосфору і заліза. Разом з цим попутно вирішується завдання зниження концентрації домішок кольорових металів (Ni, Cu, Co та ін.) в шлаку до рівня, що забезпечує отримання стандартного металевого марганцю.

Фізико-хімічна суть процесу отримання безфосфористого марганцевого шлаку полягає у відновленні вуглецем оксидів фосфору і домішок кольорових металів і переводі їх в, так званий, попутний метал, що є високофосфористим (2-4% P) вуглецевим феромарганцем. Продуктами плавки є передільний малофосфористий шлак і попутний метал.

По хімічному складу шлак передільний марганцевий (ШМП) повинен задовольняти технічним умовам приведеним в табл. 1.9:

Таблиця 1.9 - Хімічний склад малофосфористого шлаку

Марка	Вміст елементів, %	
	Mn не менше	P не більше
ШМП - 45	45	0,017
ШМП - 47	47	0,013

Необхідність вводу в технологічну схему цього електрометалургійного збагачення високосортних окисних марганцевих концентратів обумовлена; передусім, високим вмістом фосфору в початковому марганцевому концентраті. Стандартний металевий марганець по фосфору можна отримати за умови, що питомий вміст фосфору в марганцеворудній сировині складає не вище 0,0002-0,00025%.

З пониженням вмісту марганцю в сировині (шлаку) допустима концентрація фосфору має бути нижче. Чим менше вміст MnO в шлаку, тим менше міра витягання марганцю в сплав при практично постійному переході фосфору. Це змушує оцінку якості безфосфористого шлаку, виплавленого з використанням марганцевого концентрату різних сортів, робити не лише за абсолютним вмістом фосфору, але і по питомому, такому, що враховує вміст фосфору і марганцю.

Рудна частина шихти складається з агломерату або суміші агломерату і марганцевого концентрату; кількість концентрату в шихті може доходити до 30%. В якості відновника застосовують кокс-горішок у кількості 4-5% від маси рудної частини шихти. Для поглинання відновленого фосфору в шихту додають близько 4% сталеві або чавунні стружки. Кількість попутного високофосфористого сплаву складає 9-10% від маси шлаку.

Підготовка сумішей робиться об'ємним способом, коли краном по черзі забирається вказана кількість грейферів відповідної марганецьвмісної сировини, задається для просушування і змішення в піч, потім розсипається по усій площі прямика. Перемішана марганецьвмісна суміш забирається вертикальними зрізами і вивантажується у бункери дозувальних вузлів.

Марганецьвмісні суміші, з використанням імпортованих руд, готуються в процесі дозування. Задані співвідношення затверджуються заступником технічного директора по виробництву залежно від наявності сировини і поставлених технологічних завдань його використання. По хімічному складу і фізичним властивостям руда марганцева збагачена повинна відповідати вимогам вказаним в табл. 1.10.

Таблиця 1.10 - Руда марганцева збагачена

Найменування виду і типу продукції	сорт	Хімічний склад, фізичні властивості						в.п.п, % не більше
		Розмір, мм	Контрольний клас крупності, мм	Масова доля класу крупності, % не більше	Масова доля Mn, % не менше	Розрахунок норми вологи, %	Масова доля SiO ₂ , % не більше	
Руда марганцева збагачена окисна (О)	I	0-150 0-50	+50	15	43,0	16,0		17,0
	I БИ	0-150 0-50	+50	15	41,0	16,0		
	II	0-150 0-50	+50	15	34,0	22,0		14,0
	I	10-150	-10	15	26,0	12,0	10,0	22,0
	I	3-10	+10 -3	15 20	26,0	14,0	12,0	22,0
	I	0-3	+3	15	26,0	18,0	20,0	15,0
	III	0-150 0-50	+50	15	25,0	23,0		14,0
Руда марганцева збагачена окисно-карбонатна (ОК)	I	0-150 0-50	+50	15	26,0	18,0		17,0
	II	0-150 0-50	+50	15	23,0	20,0		14,0

За відсутності запасу підсушеного марганцевого концентрату, із-за обмежень в споживанні природного газу, для виробництва сплаву застосовуються марганецьвмісні суміші, що складаються з марганцевих концентратів, агломерату і скрапів від виробництва сплаву. Старший майстер встановлює співвідношення матеріалів для підготовки цих сумішей, при цьому вміст вологи в них не повинен перевищувати 10%.

Вуглецеві відновники поступають у вагонах і зберігаються по видах в окремих прямках (засіках).

Вуглецеві відновники інших видів і марок повинні відповідати вимогам відповідних технічних і контрактних умов, які мають бути надані до початку їх використання (табл. 1.11).

Сталева стружка (довжина витка не більше 50мм) і окалина подається з цеху № 4 ЗФЗ підготовленою на залізничній платформі, в коробах автомашиною або поступає у вагонах і вивантажується в окремийпрямок (засік).

Таблиця 1.11 - Вимоги до якості коксового горішка

Найменування показника	Норма для класу і марки, %			
	10-25 мм			8-25 мм
	КО1	КО2	КО3	КО4
Зольність, не більше	11,0	13,0	15,0	16,0
Масова доля загальної вологи, не більше	20,0	20,0	20,0	20,0
Масова доля шматків розміром, не більше:				
Більше 25 мм	10,0	10,0	10,0	10,0
Менше 10 мм	9,0	12,0	15,0	-
Менше 8 мм	-	-	-	13,0

Таблиця 1.12 - Вимоги до сталеві стружки

Класи	Категорії	Види	Номер виду	Загальне позначення
Сталевий брухт і відходи	A	Сталева стружка №1	14	14A
	A	Сталева стружка №2	15	15A
Чавунний брухт і відходи	A	Чавунна стружка	24	24A
Поза класом	A	Окалина прокатного і ковальського виробництва	27	27A

Вапно (вапняк) подається в склад шихти в залізничних вагонах.

При зберіганні шихтових матеріалів не допускається забруднення їх сторонніми домішками.

Колоша шихти складається в наступному порядку: на початку зважується коксик, відходи, марганцева сировина, стружка. Причому, стружка підшихтовується на пічному майданчику в цебер. Порядок зважування шихтових матеріалів встановлюється старшим майстром цеху.

Дозована шихта подається в цебрі краном в пічні кишені. У кожному кишеню вивантажується по 2-3 колоші, останнє навішування в кишеню завантажується після витрачення попереднім.

1.3.4. Виплавка передільного силікомарганцю

Передільний феросилікомарганець (СМнП: Si 27–31%; С н.б. 0,15%; Р н.б. 0,06%; Fe н.б. 2,8%) отримують шляхом спільного відновлення марганцю і кремнію з шихти, що складається з передільного малофосфористого марганцевого шлаку, кварциту і коксикю. Феросилікомарганець виплавляють в печах потужністю 5 МВА безперервним процесом. Шихту завантажують в піч не допускаючи її проплавлення і підтримуючи конуса довкола електродів. Нормальний хід печі характеризується стійкою посадкою електродів в шихті і рівномірним випуском металу і шлаку з печі. У сплав переходить 83,7 % Mn і ~ 60 % Si. За розрахунком шихти встановлений наступний склад навішування: 800 кг малофосфористого шлаку, 270–280 кг кварциту, 340–360 кг коксикю.

Сплав випускають шість разів в зміну по три випуски в один і той же ківш. Тривалість випуску до 15 хвил. Витримка рідкого феросилікомарганцю в ковші перед розливанням протягом 15–20 хвил. знижує вміст вуглецю в результаті спливання його у вигляді карбиду кремнію. Рідкий феросилікомарганець після охолодження дроблять до фракції < 40 мм або застосовують в рідкому вигляді при виплавці рафінованих сплавів. Вміст вуглецю в сплаві складає 0,08–0,1 % при концентрації Si 27–29 %. Кратність шлаку складає 0,8–1.

1.4. Висновки, мета та задачі дослідження

Показана та обґрунтована доцільність і актуальність проведення роботи по дослідженню виплавки металевого марганцю: в чорній металургії і, зокрема, в підгалузі, що займається виробництвом марганцевих феросплавів, питання економії сировинних ресурсів стоїть особливо гостро, враховуючи

високу матеріаломісткість продукції, що випускається, що призводить до поступового вичерпання запасів якісної марганцевої сировини.

Коротко розглянуті по літературним даним фізико-хімічні основи і технологія виробництва металевого марганцю силікотермічним способом:

- найбільш низькими показниками характеризуються процеси виплавки в електropечax рафінованих марганцевих сплавів, особливо, металевого марганцю, що обумовлено багатостадійністю технологічного процесу і великими втратами марганцю з відвальними шлаками;
- наскрізне витягання марганцю при виплавці металевого марганцю не перевищує 55 %. Недоліком процесу також являється утворення великої кількості пилоподібних шлаків, що призводять до забруднення докільця.

В даній роботі викладена технологія виплавки малофосфористого шлаку (ШМП) для металевого марганцю. В результаті аналізу літературних джерел, було встановлено що:

- високий вміст фосфору в товарних марганцевих концентратах обумовлює необхідність попередньої їх дефосфорації перед електрометалургійним переділом;
- в процесі виплавки марганцевих феросплавів фосфор з концентратів практично повністю переходить в сплав.

Постачання на виробництво для виплавки ШМП марганцевих руд різних родовищ вимагає грамотного коригування деяких з вищеперелічених чинників, що впливають на якість малофосфористого шлаку і продуктивності печі.

У зв'язку з вищевикладеним, мета цієї роботи:

- розробка маловідхідної технології виплавки металевого марганцю електросилікотермічним способом, що забезпечує підвищення наскрізного витягання марганцю і утилізацію в промисловості відвальних марганцевих шлаків;
- вибору ефективного флюсу, що забезпечує формування шлакових розплавів з необхідним комплексом властивостей;

- вивчення закономірностей довідновлення відвальних шлаків і їх стабілізації;
- підвищення якості малофосфористого марганцевого шлаку зв'язано з вибором ефективних розріджувачів, які забезпечують достатньо повне розділення шлакової та металеві фази в ході плавки, більш швидке осадження корольків попутного металу;
- впровадження результатів теоретичних і експериментальних досліджень в практику промислового виробництва.

РОЗДІЛ 2

ДОСЛІДНИЦЬКА ЧАСТИНА

2.1. Методи підвищення якості малофосфористого марганцевого шлаку

2.1.1. Застосування відходів вуглезбагачення при виплавці малофосфористого шлаку

Комплекс фізико-хімічних досліджень по виявленню можливостей поліпшення властивостей передільних марганцевих шлаків показав, що підвищення в шлаку вмісту оксидів лужних металів дозволяє отримати безфосфористий шлак з нижчим (на 2-3%), в порівнянні із звичайним шлаком, вмістом кремнезему. При подальшому використанні такого шлаку на стадії виплавки металевого марганцю покращуються термодинамічні умови відновлення марганцю з шлакового розплаву кремнієм передільного силікомарганця, зменшується витрата вапна, що призводить до зниження кратності відвального шлаку і підвищення вилучення марганцю.

У якості натрій-калійвмісних матеріалів, було запропоновано використовувати широко поширені в природі матеріали магматичного походження, такі, як пегматити, граніти, гранітоїди, нефелинсієніти та ін. Залучення до металургійного виробництва компонентів, що містять оксиди лужних металів, зумовило завдання пошуку природних лужних мінералів, які вилучаються із земних надр гірничодобувною промисловістю в достатній для поставленої мети кількості.

Середній склад магматичних порід земної кори наступний:

SiO ₂	59,14%
Al ₂ O ₃	15,34%
FeO	3,8%
TiO ₂	1,05%
MgO	3,49%
CaO	5,08%
Na ₂ O	3,84%
K ₂ O	3,16%

Дослідження по виплавці безфосфористого марганцевого шлаку з використанням замість кварцитової дрібниці матеріалів, що містять оксиди лужних металів, проводили на Запорізькому заводі феросплавів (ЗФЗ) в електропечах потужністю 5 МВА періодичним процесом. Хімічний склад застосовуваних при проведенні дослідних плавок флюсів приведений в табл. 2.1.

Таблиця 2.1 – Хімічний склад флюсів

Матеріал	Вміст сполук, %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	K ₂ O	Na ₂ O
Пегматит (Єлисеєвське родовище)	71,8	15,2	1,5	1,3	0,72	3,74	4,8
Гранит (Запорізьке родовище)	72,0	15,4	2,2	0,3	2,1	1,6	4,8
Відходи вуглезбагачення	65,1	16,0	1,5	1,5	8,0	2,6	2,5

В якості шихтових матеріалів використовували, окрім вказаних флюсів, марганцевий концентрат II сорту Чиатурського родовища, коксову дрібницю і відвальний шлак товарного силікомарганцю. Плавки проводили на 1-3 ступенях напругу пічного трансформатора, що відповідає номінальному струму на

електродах 17-20 кА і напрузі 160,5-127,5 В. Плавлення шихти проходило задовільно, і вихід шлаку був нормальний.

Отриманий передільний марганцевий шлак заливали в синхронно працюючу електропіч потужністю 5 МВА, яка виплавляє металевий марганець. При цьому оскільки безфосфористий шлак мав знижений вміст SiO_2 , знижувалася витрата вапна на плавку і збільшувалася витрата відновника — передільного силікомарганця з 26-27 до 28-29 кг на 100 кг залитого шлаку при виплавці марки Мн95. Рафінування металу протікало досить ефективно, що пояснюється підвищеною рафінуючою здатністю шлаку [11].

Дослідженнями по виплавці безфосфористого шлаку з повною заміною в шихті кварцитої дрібниці пегматитом встановлено, що вміст SiO_2 в шлаку знижується на 2,0-3,5% по зрівнянню із звичайним безфосфористим шлаком.

Результати виплавки металевого марганцю з використанням пегматиту зумовили доцільність продовження пошуку перспективних матеріалів, що містять лужні оксиди. Результати проведеного пошуку показали, що такими матеріалами являються лужні граніти і відходи вуглезабагачення. Хімічний склад безфосфористих марганцевих шлаків, отриманих з використанням різних флюсів, приведений в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Хімічний склад малофосфористих марганцевих шлаків

Номер* шлаку	Mn	SiO_2	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO	P	K_2O	Na_2O	S	C
1	46,2	27,4	0,12	3,1	5,3	2,7	0,012	0,3	0,6	0,29	0,08
2	46,7	24,6	0,12	4,17	5,4	1,8	0,012	1,15	1,02	0,31	0,07
3	46,8	24,4	0,10	4,2	5,2	2,4	0,012	0,65	0,84	0,30	0,09
4	47,1	24,0	0,10	4,1	5,3	2,5	0,011	0,7	0,85	0,40	0,08

* шлак №1 отриманий по звичайній технології з використанням в якості флюсу кварцитої дрібниці, шлак №2-4 отримані відповідно з використанням в якості флюсу пегматиту, граніту та відходів вуглезабагачення.

Дослідження впливу застосування лужних гранітів на технологічні і техніко-економічні показники виплавки безфосфористого шлаку і потім металевого марганцю проводили в широких промислових масштабах в умовах ЗФЗ. Дослідними промисловими плавками встановлено, що при виплавці безфосфористого шлаку з використанням лужних гранітів знижується утримування SiO_2 на 3,0% і підвищується вилучення марганцю на 1,5 — 5,0% .

Перспективною алюмосилікатною сировиною для виплавки без-фосфористого шлаку є відходи збагачення вугілля (табл. 2.1), які містять (за даними Запорізького коксохімічного заводу) до 11 — 20% С у вигляді зростків вугілля з породою і окремих вугільних часток, а також до 3-5% S. Введення в шлаковий розплав сірки, так само як і оксидів лужних металів, призводить до зниження в'язкості шлаку, що сприятливо позначається на його якості за вмістом фосфору.

Промисловими дослідними плавками встановлено, що введення в шлаковий розплав відходів вуглезбагачення більше 12% призводить до росту SiO_2 в шлаку до 27% і зниженню в ньому марганцю, що негативно позначається на наступному переділі. Зниження відходів вуглезбагачення, що вводяться, менше 8% призводить до підвищення в'язкості шлакового розплаву, що негативно позначається на якості шлаку і не дозволяє понизити питому витрату відновника і електроенергії. При проплавленні першої частини шихти найдоцільніше понизити вміст фосфору в шлаку тільки до 0,025-0,030%. За цієї умови додаткове введення в шлаковий розплав відходів вуглезбагачення, що містять вуглець і флюсуючі оксиди (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , SO_3), дозволяє якнайповніше здійснити довідновлення шлаку з одночасним його розрідженням.

У промисловій електропечі потужністю 5,0 МВА провели випробування з метою отримання малофосфористого шлаку за відомою і пропонованою технологією. Отримані показники приведені в табл. 2.3.

Проведеними в масштабах цеху дослідними плавками встановлено, що введення в шихту при виплавці шлаку відходів вуглезбагачення дозволяє

зменшити на 20-25% питому витрату відновника (коксику) і понизити (на 3,4%) вміст SiO₂. При проведенні дослідних плавок відмічені стабільно низькі аналізи за вмістом в шлаку фосфору при підвищеній концентрації марганцю. Необхідно відмітити, що залучення до феросплавного виробництва відходів вуглезабагачення дозволяє також вирішувати питання, пов'язані з необхідністю комплексного використання цінної мінеральної сировини.

Таблиця 2.3 - Технологічні показники плавки малофосфористого марганцевого шлаку

Показники	Цехова технологія	Дослідний спосіб*		
		варіант		
		I	II	III
<i>Витрата на 1 баз. т.:</i>				
Марганцевий концентрат, кг	1106	1080	1060	1070
Відвальний шлак силікомарганцю, кг	92	94	92	91
Кварцитова дрібниця, кг	110	-	-	-
Відходи вуглезабагачення, кг	-	90	110	130
Коксик, кг	81	70	61	58
Електроенергія, кВт·год	1240	1200	1180	1170
Витягання Mn, %	87,5	89,7	91,2	90,2
<i>Склад шлаку, %</i>				
Mn	46,5	47,5	47,3	47,0
P	0,014	0,012	0,010	0,010
SiO ₂	26,5	23,1	23,5	24,3

* варіант I - 8% відходів вуглезабагачення від ваги розплаву; II - 10% і III - 12%.

При проведенні дослідних промислових плавок з використанням вказаних вище флюсів спостерігалось поліпшення стійкості магнезитового футерування електропечей як при виплавці безфосфористого шлаку, так і при виплавці металевого марганцю, що є важливим чинником підвищення продуктивності електропечей, оскільки зазвичай стійкість футерування складає близько 40 діб. Це пояснюється тим, що при зниженні в шлаку вмісту кремнезему зменшується його агресивність по відношенню до магнезитового футерування. Крім того, нами встановлено, що шлаки, отримані з

використанням лужних алюмосилікатів, мають температуру плавлення на 20-30° нижче, ніж звичайний безфосфористий шлак, що також сприяє підвищенню стійкості футерування. Певну роль в підвищенні стійкості футерування грають і поверхнево-активні речовини — оксиди лужних металів.

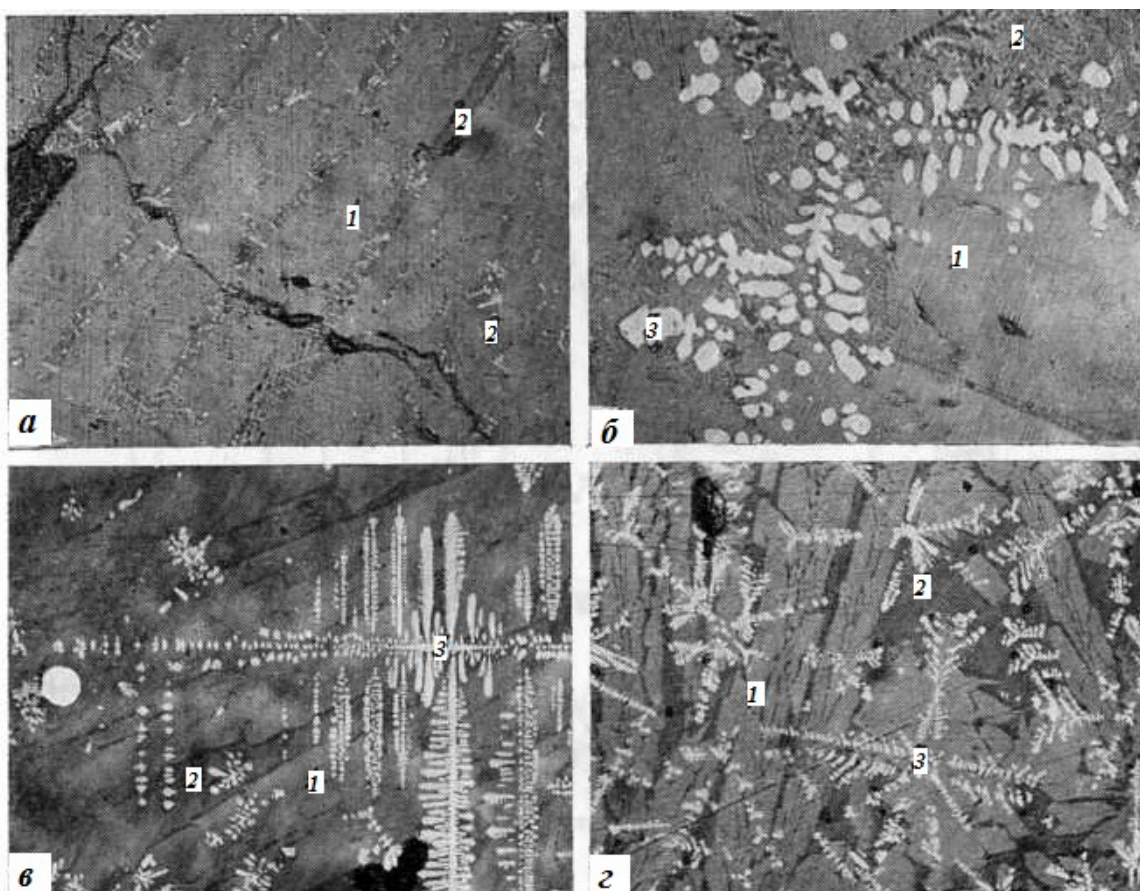
Таким чином, використання при виплавці безфосфористого шлаку матеріалів, що містять оксиди лужних металів, зокрема впроваджених у виробництво відходів вуглезбагачення, дозволяє понизити вміст кремнезему в шлаку і підвищити техніко-економічні показники на стадії виплавки металевого марганцю.

2.1.2. Структура малофосфористих марганцевих шлаків

Невід'ємною частиною трьохстадійної технологічної схеми виробництва металевого марганцю електросилікотермічним способом, так само як і інших низькофосфористих марганцевих феросплавів, являється попередня електрометалургійна переробка марганцевих концентратів. Отримуваний при цьому безфосфористий високомарганцевистий шлак по хімічному складу повинен задовольняти певним вимогам (СТПО2 - 75, ЗФЗ) за вмістом марганцю (не менше 45-47%) і фосфору (не більше 0,013-0,017%). Разом з цим важливим чинником, впливаючим багато в чому на технологічні показники процесу виплавки на наступному переділі, являється вміст у безфосфористом шлаку кремнезему. Виконані нами дослідження показали, що одним з ефективних шляхів підвищення якості малофосфористого марганцевого шлаку, призначеного для наступного переділу, являється зниження в ньому SiO_2 , яке можливе в результаті підвищення в шлаку концентрації оксидів лужних металів.

В зв'язку з цим в справжній роботі досліджений хімічний і фазовий склад зразків малофосфористих марганцевих шлаків, отриманих в промислових умовах (див. табл. 2.2).

Дослідження мікроструктури шлаків робили петрографічним методом, а також локальним рентгеноспектральним методом на мікрозонді MS-46. Петрографічний аналіз показав (рис. 2.1), що малофосфористі марганцеві шлаки представлені трьома основними фазами: велику площу шліфа займають силікати марганцю (тефроїт), проміжки між якими заповнені марганцево-силікатним склом; як у склі, так і в силікатах спостерігаються зерна манганозита (MnO), що групуються в дендритні скелетовидні кристали.



a - шлак отриманий по звичайній технології з використанням в якості флюсу кварцитової дрібниці, *б – г* - шлак отриманий відповідно з використанням в якості флюсу пегматиту, граніту та відходів вуглезабагачення;

1 – силікати марганцю, *2* – марганцево-силікатне скло, *3* – манганозит.

Рисунок 2.1 - Мікроструктура малофосфористих марганцевих шлаків (відбите світло) $\times 200$.

Особливості мікроструктури досліджених шлаків заключенні в кількісному співвідношенні структурних складових, яке проявляється при підвищенні в шлаку оксидів лужних металів. У шлаках 2 і 4 спостерігається підвищення кількості стеклофази, а виділення манганозита, в порівнянні з шлаком 1, розташовані вільно по усій поверхні зразка. Це пояснюється тим, що введення в шлаковий розплав катіонів K^+ , Na^+ сприяє росту термодинамічно міцних угруповань $(K, Na) - O - (Si, Al)$, що призводить до підвищення активності марганцю $(Mn - O - Mn)$. Цей вивід підтверджується мікрорентгеноспектральними дослідженнями.

Розподіл елементів між фазами досліджених шлаків ілюструється кривими інтенсивності рентгенівського випромінювання (рис. 2.2). З рис. 2.2 витікає, що характер розподілу елементів по фазах в усіх шлаках однаковий. Натрій, калій і алюміній є присутніми в стеклофазі, в інших фазах вони не виявленні. З підвищенням вмісту Na_2O і K_2O в шлаку кількість стеклофази дещо збільшується в результаті перерозподілу кремнезему між силікатами марганцю та стеклофазой, що підтверджується даними кількісного аналізу (табл. 2.4).

Таблиця 2.4 - Хімічний склад структурних складових дослідних шлаків

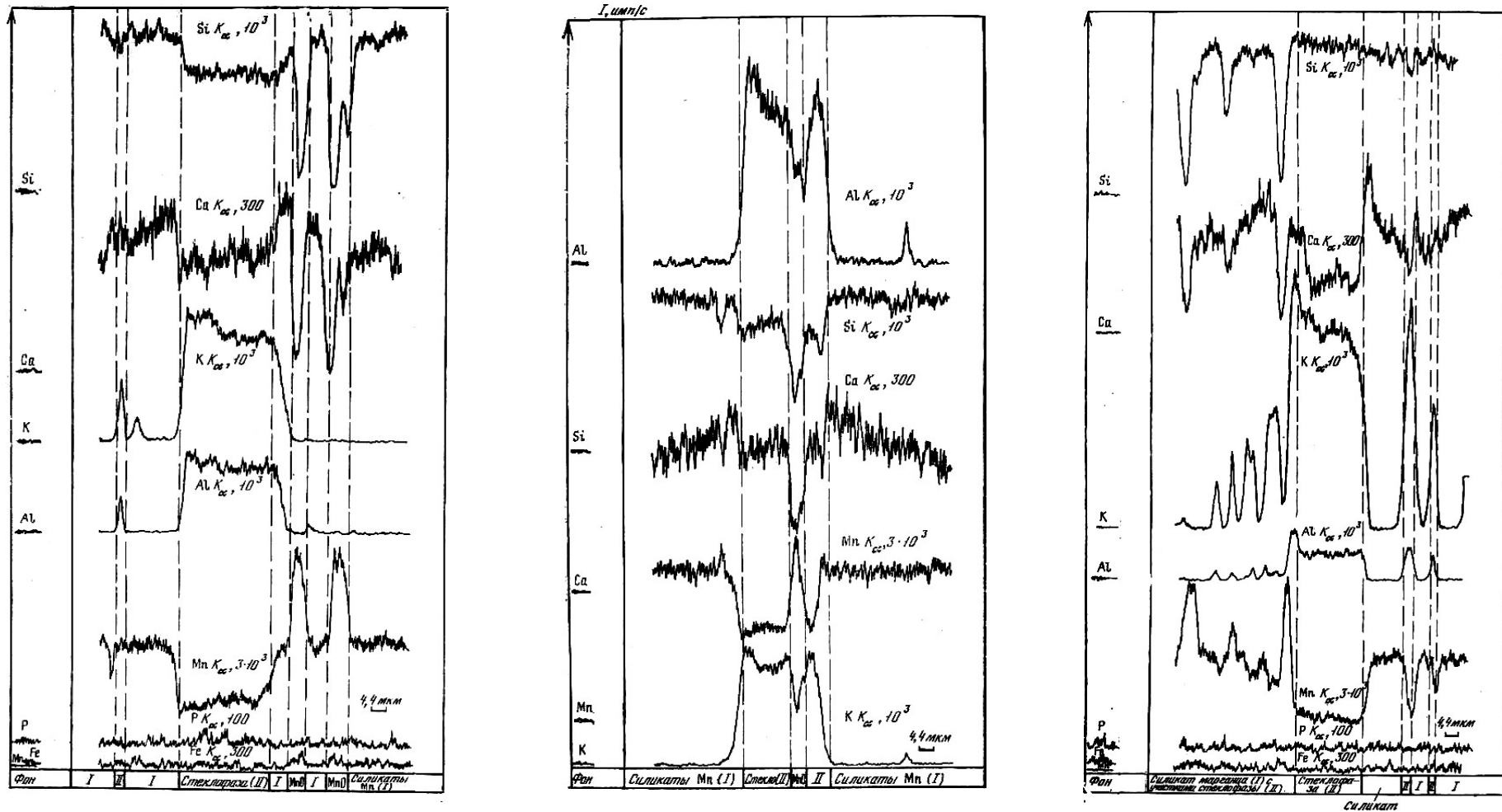
Номер шлаку	Фаза	Вміст, %					
		SiO ₂	CaO	MnO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O
1	Силікат марганцю	31	7	61	-	-	-
	Стеклофаза	23	7	39	22	3,5	5,5
2	Силікат марганцю	31	8	61	-	-	-
	Стеклофаза	24	7	37	23	4	6
3	Силікат марганцю	31	7	61	-	-	-
	Стеклофаза	26	7	36	21	8	7
4	Силікат марганцю	32	8	62	-	-	-
	Стеклофаза	35	2	33	9	9	11

Вміст SiO_2 в стеклофазі росте з 23-26% для шлаків 1 і 3 до 35% для шлаку 4, а вміст MnO падає з 39-36 до 33% відповідно. Вміст Al_2O_3 в стеклофазі зразка 4 зменшується із-за розбавлення її натрієм, калієм і кремнієм.

Можна відмітити своєрідний характер розподілу кальцію в усіх зразках. Вміст кальцію в силікаті марганцю коливається в деякому інтервалі, причому спостерігається збагачення кальцієм ділянок силікату марганцю, прилеглих до скла, і потім різке падіння його концентрації. Вміст заліза і фосфору в усіх зразках виявився нижче за рівень чутливості мікрозондського аналізу.

Таким чином, проведеними дослідженнями мікроструктури малофосфористих марганцевих шлаків встановлено, що при підвищенні в шлаку вмісту оксидів лужних металів і зниженні SiO_2 відбуваються кількісні і якісні зміни структурних складових шлаків. Так, кількість силікатів марганцю зменшується при деякому збільшенні кількості стеклофаз; марганець перерозподіляється між фазами таким чином, що вміст його в шлаку у формі манганозита підвищується.

Отримані в справжній роботі результати послужили одним з чинників для розробки нової технології виплавки малофосфористого марганцевого шлаку з пониженим вмістом SiO_2 в результаті використання в якості флюсу матеріалів, які вміщують оксиди лужних металів, що у свою чергу дозволило істотно підвищити технологічні показники процесу виплавки металевого марганцю.

*а**б**в*

а - шлак отриманий по звичайній технології з використанням в якості флюсу кварцитової дрібниці, *б* – *в* шлак отриманий відповідно з використанням в якості флюсу пегматиту та відходів вуглезбагачення.

Рисунок 2.2 - Розподіл елементів між фазами малофосфористих марганцевих шлаків.

2.1.3. Фізико-хімічні дослідження і вдосконалення електрометалургійного способу дефосфорації марганцевих концентратів

Електрометалургійний метод дефосфорації марганцевих концентратів ґрунтується на селективному відновленні вуглецем фосфору, що міститься в окисному марганцеворудному розплаві. В якості початкової марганцевмісної сировини використовуються окисні марганцеві концентрати що поставляються Ордженикідзевським гірнзбагачувальним комбінатом (ОГЗК) і Марганцевським гірнзбагачувальним комбінатом (МГЗК), хімічний склад яких задовольняє технічним умовам ТУ 14-9-172-79 і ТУ 14-9-173-79 (табл. 2.5).

Таблиця 2.5 – Хімічний склад окисних марганцевих концентратів Нікопольського родовища

Концентрат	Масова доля компонентів, %					
	Mn	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P
МГЗК (I сорт)	43,9	12,8	4,8	0,6	1,6	0,20
МГЗК (II сорт)	38,5	19,1	4,0	1,3	1,9	0,19
ОГЗК (I сорт)	44,7	13,8	3,8	0,5	1,5	0,18
ОГЗК (II сорт)	36,8	17,3	5,2	1,5	2,0	0,21

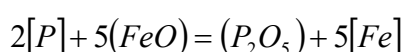
Корисним продуктом дефосфорації марганцевих концентратів є малофосфористий марганцевий шлак (ШМП). У відповідності із стандартом СТП 144-5.13-81 ШМП повинен містити не більш 0,013 % P, не менше 45 % Mn, 26-30 % SiO₂. Тому в першому наближенні розплав марганцевого концентрату можна віднести до системи MnO - SiO₂. Побічним продуктом є так званий попутний метал з високим вмістом фосфору наступного середнього складу, %: 4-5 C; 40-45 Mn; 4-5 P; 0,2-0,5 Si; 45-50 Fe та інших домішок (ТУ 14-5-121-79).

Результати матеріального балансу плавок по фосфору показують, що в попутний метал переходить 60 — 70 % фосфору, що міститься в шихті, в ульот — 25-30 % і 5-10 % залишається в ШМП. Фосфор в шлаку міститься у вигляді частинок (корольків) попутного металу, що не встигли осісти, і у вигляді P_2O_5 , розчиненого в шлаку. Причому перевага віддається не зовсім вірній точці зору, що фосфор який знаходиться в ШМП представлений в основному корольками попутного металу.

У зв'язку з цим практично усі роботи, спрямовані на підвищення якості ШМП з пошуком розріджувачів шлаку. Проте незважаючи на численні промислові експерименти доки не вдалося отримати задовільного рішення цієї задачі.

У зв'язку з цим представляє великий практичний інтерес фізико-хімічне дослідження системи $MnO - SiO_2 - P_2O_5$ з метою визначення активності компонентів.

В процесі плавки на поверхні розділу оксидний розплав — попутний метал (товщина шару ШМП досягає 50 см) протікають процеси, що призводять до можливого переходу фосфору з попутного металу в шлак. Причиною цього може бути як взаємодія фосфору із закисом заліза шлаку по реакції:



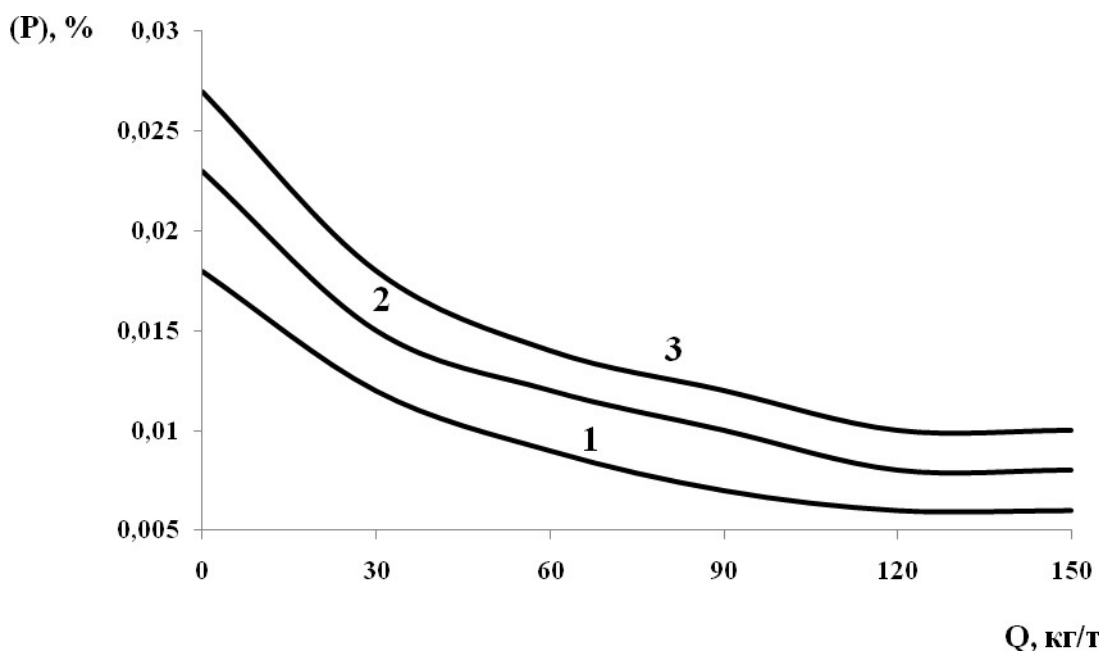
так і перехід фосфору в ШМП відповідно до закону розподілу.

Аналізуючи приведені в літературі дані, можна зробити висновок, що найбільший вплив на кінцевий вміст фосфору в шлаку робить закон розподілення Нернста-Шилова. Тому особлива увага приділена дослідженню процесу розподілення фосфору при виплавці малофосфористого шлаку. Розглядаючи шлаковий розплав як фазу, що має колективну електронну систему, можна отримати вираження для коефіцієнта розподілу фосфору між шлаком і металом L_p .

Проте розрахувати нині коефіцієнт розподілу не можна через відсутність надійних даних про рівень Ферми.

Статистична обробка промислових даних про вміст фосфору в ШМП і попутному металі дозволила встановити, що L_p знаходиться в межах від 0,003 до 0,005 залежно від різних факторів.

Таким чином вміст фосфору в ШМП при постійній температурі прямо пропорційний його концентрації в попутному металі, та понизити концентрацію фосфору в ШМП можна двома шляхами: змінюючи L_p і зменшуючи [% P]. Для зниження коефіцієнту розподілу можна підвищити температуру процесу отримання ШМП, що пов'язано з додатковою витратою електроенергії. Тому цей шлях не може знайти широкого застосування. Раціональнішим є зниження вмісту фосфору в попутному металі шляхом присадки металу - розчинника. На рис. 2.3 приведені розраховані залежності концентрації фосфору в металі і шлаку при різних кількостях метало добавки на одну тону шлаку (розрахунок проводився для $L_p = 0,005$).



1 – 0,20% P, 2 – 0,25% P, 3 – 0,30% P.

Рисунок 2.3 - Залежність вмісту фосфору в малофосфористому марганцевому шлаці від кількості метало добавки для концентратів, які містять.

Очевидно, що найбільш різке зниження вмісту фосфору досягається при перших добавках (30 - 60 кг/т) розріджувача.

Для перевірки вищевикладених теоретичних положень та результатів досліджень в цеху № 3 ЗФЗ на печі типу РКО-5 (5000 кВА) були проведені промислові плавки по отриманню ШМП. Щоб виявити вплив ефекту розріджувача, параметри плавки приблизно зберігалися постійними.

Шихта включала:

- 12500 кг марганцевого концентрату,
- 600 кг коксиду,
- 2000 кг відходів вуглезбагачення,
- 1000 кг відвального шлаку товарного силікомарганця,
- 300-600 кг залізної стружки.

Результати промислових плавок представлені на рис. 2.4.

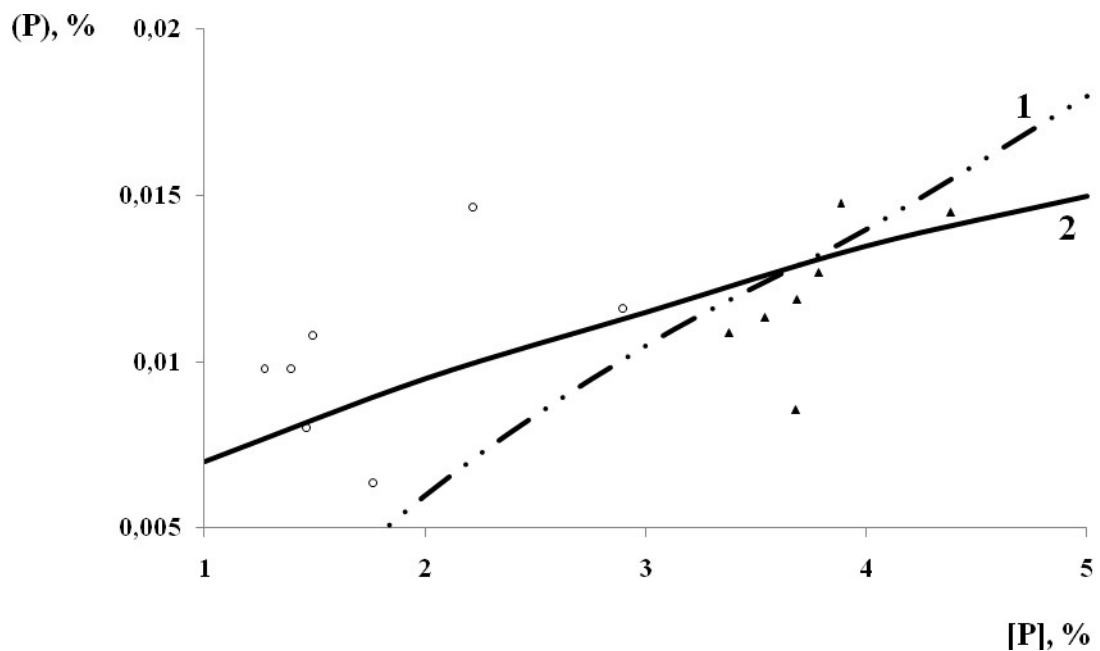


Рисунок 2.4 - Порівняльний аналіз вмісту фосфору в ШМП.

Аналіз отриманих даних показує, що присадка металодобавки у кількості 30 кг/т при виплавці ШМП забезпечує необхідне зниження масової долі фосфору в шлаку до 0,008-0,012 % P (рис. 2.4). Крім того, може бути знижена витрата, електроенергії. Можна відмітити, що при плавках металевого марганцю на дослідному ШМП був отриманий металевий марганець із стабільним вмістом фосфору 0,050-0,060 %, тоді як на звичайному шлаку 0,062-0,075 %.

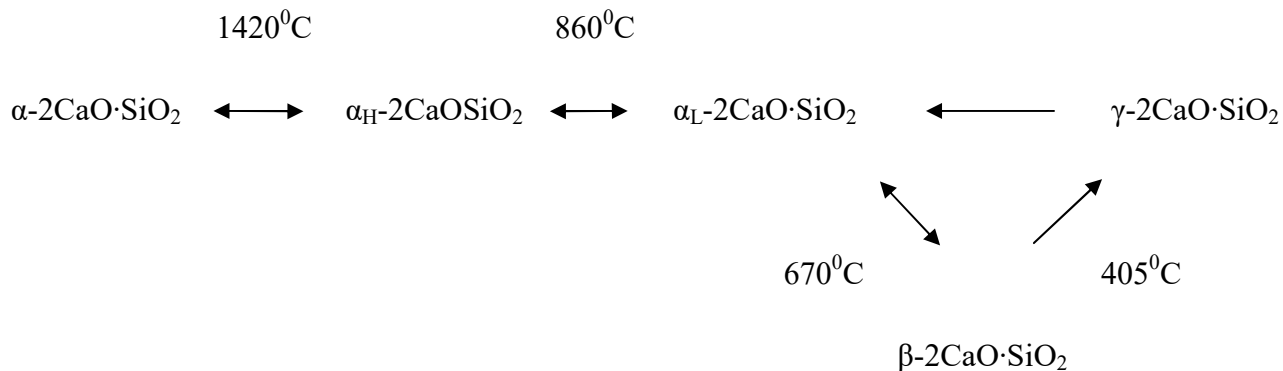
Таким чином, проведені промислові плавки підтверджують теоретичні положення про характер розподілу фосфору між ШМП і попутним металом. Запропоноване вдосконалення технології електрметалургійної дефосфорації забезпечує підвищення якості ШМП і металевого марганцю за рахунок зниження вмісту в них фосфору.

2.2. Виплавка передільного силікомарганця з використанням стабілізованих відвальних шлаків металевого марганцю

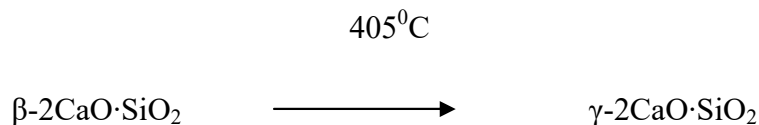
Виплавка передільного силікомарганцю здійснюється безперервним процесом в стаціонарних печах потужністю 5000 кВА. До складу шихти входять: передільний марганцевий шлак, кварцит, коксик і вапно (вапняк). З урахуванням температур процесу виплавки передільного силікомарганцю, фізико-хімічних характеристик шихтових матеріалів і експериментальних даних по кінетиці спільного відновлення окислів марганцю і кремнію можна припускати, що процеси відновлення марганцю і кремнію протікають з шлакових розплавів. У зв'язку з цим представлялося доцільним випробувати присадку в шихту стабілізованого відвального шлаку металевого марганцю замість частини передільних марганцевих шлаків, вапна і кварциту.

Відвальні шлаки металевого марганцю при охолодженні розсипаються в порошок крупністю $< 0,1$ мм внаслідок поліморфного перетворення $\beta \cdot 2CaO \cdot SiO_2$ в γ -модифікацію.

Відвальний шлак металевого марганцю при охолодженні випробовує ряд модифікацій перетворень ортосилікату кальцію за приведеною нижче схемою:



Із-за відбуваючого енантіотропного (що йде в одному напрямі) перетворення бета ортосилікату кальцію



супроводжується збільшенням об'єму, на 12%, відвальний шлак розсипається, що утрудняє використання його у складі шихт інших феросплавів або в суміжних металургійних виробництвах. Проведені лабораторні і дослідно-промислові дослідження дозволили встановити, що в числі стабілізаторів кристалохімічної структури $\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$ можуть бути аніони та ін. Ортосилікат можна також стабілізувати катіонами, іонний радіус яких більше іонного радіусу Ca^{2+} ($r_{Ca^{2+}} = 0,104_{нм}$). Тому заміна іона Ca^{2+} катіонами Ba^{2+} , Si^{2+} , K^+ , Na^+ стабілізує структуру $\beta\text{-}2CaO \cdot SiO_2$.

Дослідженнями встановлено, що добавка в шлак 0,3% B_2O_3 забезпечує стабілізацію двохкальцієвого силікату, утворюються тверді розчини з оксидами бору і іншими елементами, шлак при охолодженні не розсипається.

Для отримання кускового шлаку розроблена технологія стабілізації, що полягає в присадці боратової руди (18% B_2O_3) в піч, яка виплавляє металевий

марганець, за 20-25 хв до випуску при вмісті кремнію в металі 3-5% з розрахунку 20-25 кг/т малофосфористого шлаку, що заливається.

За такою технологією отримано 60 т стабілізованого шлаку металевого марганцю наступного середнього хімічного складу (%):

Mn	14,7
SiO ₂	28,84
CuO	44,53
Al ₂ O ₃	2,42
MgO	4,81
B ₂ O ₃	0,32
P	0,008

При тривалому зберіганні (~ 3 міс.) шлак на повітрі не розсипається, опір роздавлюванню складає 31-34 МПа, істинна щільність стабілізованого шлаку 3,4 г/см³, температура плавлення 1430°C, в'язкість шлаку у високотемпературній області (1500—1650°C) не перевищує 0,2 Н·с/м².

Склад колоші шихти при виплавці передільного силікомарганцю на дослідній і звичайній шихті приведений в табл. 2.6.

Таблиця 2.6 – Склад шихти для виплавки силікомарганцю передільного

Матеріал, кг	Дослідна шихта	Звичайна шихта
Передільний марганцевий шлак (43,12 % Mn)	540	540
Коксик	240	250
Кварцит	150	160
Стабілізований шлак	45	-
Вапно	-	22

Показники виплавки силікомарганцю на дослідній шихті порівнювалися з показниками виплавки на звичайній шихті. Результати дослідних плавок представлені в табл. 2.7.

Таблиця 2.7 – Показники виплавки передільного силікомарганцю (94%) на дослідній та звичайній шихті в печі РКО-5000 кВА

Показник	Одиниці вимірювання	Дослідна шихта	Звичайна шихта
Питома витрата шихтових матеріалів			
передільний марганцевий шлак (48 % Mn)	кг/баз. т	1549	1665
коксик		770	857
кварцит		488	549
шлак металевого марганцю		135	-
вапно		-	69
Питома витрата електроенергії	кВт·год/баз.т	5792	6132
Продуктивність печі	т/добу	26	24,5
Вилучення			
Mn	%	87,9	85,2
Si		56,2	51,1
Склад сплаву			
Mn	%	69,4	70,4
Si		27,9	26,8
Склад шлаку			
Mn	%	3,5	8,0
CaO		26	22
SiO ₂		46	46

Аналіз отриманих даних показує, що при використанні стабілізованого шлаку на виплавці передільного силікомарганцю зростає продуктивність печі на

1,5 т/добу, витягання марганцю на 2,7%, витрата електроенергії знижується на 240 кВт·год/т.

Поліпшення показників роботи на дослідній шихті обумовлене, як показали промислові досліди, поліпшенням фізико-хімічних властивостей шлаку і підвищенням його основності.

Технологія виплавки передільного силікомарганцю із застосуванням стабілізованого шлаку вимагає подальшого уточнення в основному в плані визначення оптимальної кількості шлаку в шихті, але її ефективність очевидна. Окрім поліпшення показників виплавки силікомарганцю, з'являється можливість утилізації відвального шлаку процесу виплавки металевого марганцю.

2.3. Виплавка металевого марганцю

Особливістю трьохстадійної технології отримання металевого марганцю є порівняно низьке наскрізне отримання використання марганцю, що є головною причиною високої питомої витрати електроенергії, шихтових матеріалів, і отже, високій собівартості марганцю. Низьке витягання марганцю з концентратів в товарний метал пояснюється в основному великими втратами марганцю на стадії отримання власне металевого марганцю (витягання Mn 62-63%) з відвальними шлаками (кратність шлаку 3,5-3,6). Високоосновний відвальний шлак металевого марганцю знаходиться в рівновазі з металевим розплавом і характеризується підвищеним вмістом марганцю (14-16% в перерахунку на марганець), що безповоротно втрачається.

Дослідженням підтверджено, що зменшити втрати марганцю з відвальним шлаком можна в результаті використання малофосфористого шлаку з пониженим вмістом кремнезему, отриманого із застосуванням лужних алюмосилікатів.

Перспективною алюмосилікатною сировиною є відходи збагачення вугілля, вміст 11% вуглецю, 9,8% летючих, 3,0% сірки і 76,2% золи. Заміна в шихті для виплавки малофосфористого шлаку кварцової дрібниці (92% SiO₂) відходами збагачення вугілля, дозволяє понизити вміст в шлаку SiO₂ і підвищити концентрацію оксидів лужних металів і сірки. Введення в шлаковий розплав оксидів лужних металів і сірки, в певних межах, сприяє зниженню в'язкості шлаку.

Таблиця 2.8 - Техніко-економічні показники плавки металевого марганцю

Показники	Технологія	
	Дослідна	Цехова
Час роботи, діб	6,97	8,67
Потужність, кВт·год/на 1 б.т.	3266	3226
Продуктивність, баз.т./добу	29,86	26,94
Склад металу, %		
C	0,13	0,13
Si	1,2	1,3
Mn	96,8	95,2
Fe	2,1	2,0
P	0,054	0,067
Витрата шихти на 1 баз.т., кг		
МФШ	1963	2195
СМнП	654	573
Вапно	1648	1874
Електроенергії, кВт·год	2597	2874

Результати дослідних плавок, що проводяться на Запорізькому заводі феросплавів, показує, що введення в шихту відходів вуглезбагачення при виплавці малофосфористого шлаку у кількості 90-100 кг/т дозволяє понизити

питому витрату відновника на 10-15%, електроенергії на 20-40 кВт·год/т і отримати шлак зі зниженим на 2-3% вмістом SiO_2 .

При подальшому використанні отриманого шлаку на стадії виплавки металевого марганцю знизилась кратність відвального шлаку на 100-150 кг/т, що привело до підвищення витягання марганцю на 1,0-2,0%, зниженню питомої витрати шихтових матеріалів і електроенергії.

При проведенні дослідних плавок відзначався стабільний низький вміст фосфору в шлаку, що дозволило підвищити якість металевого марганцю : збільшився на 4-7% вихід Mn - 95 ($P > 0,05\%$).

Зниження вмісту кремнезему в малофосфористому шлаку (22-23 %) дозволило зменшити навішування вапна в шихті на металевий марганець і зменшити кількість передільного силікомарганцю. Рафінування металу від кремнію протікало досить ефективно. Зміна складу шихти привела до зменшення кратності шлаку і збільшення витягання марганцю на 0,5-1 %.

Зниження витрати електроенергії на 8-10 % пояснюється нижчою температурою плавлення дослідного шлаку, підвищення продуктивності печі на 4-6 % викликано зменшенням навішування силікомарганцю в шихті, а також нижчою кратністю відвального шлаку.

Таким чином, використання при виплавці МФШ відходів вуглезбагачення дозволяє понизити вміст кремнезему в шлаку і підвищити техніко-економічні показники виплавки металевого марганцю.

РОЗДІЛ 3

ОХОРОНА ПРАЦІ ТА ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

3.1. Аналіз потенційно небезпечних і шкідливих факторів виробничого середовища в цеху виплавки марганцевих феросплавів

Виробництво якісних феросплавів здійснюється в рудовідновній печі. Принципова особливість і перевага виплавки феросплавів у порівнянні з іншими способами полягає у використанні для нагрівання шихти електричної енергії.

В цеху виплавки малофосфористого шлаку та металевого марганцю основними шкідливими факторами виробничого середовища й виробничого процесу є: шкідливі хімічні речовини, запиленість, шум, вібрація, підвищена температура.

При виробництві товарного силікомарганцю відбувається виділення колошникового газу, у якому до 80 % оксиду вуглецю.

Оксид вуглецю – газ без запаху й кольору. Щільність стосовно повітря становить $0,967 \text{ кг/м}^3$. Оксид вуглецю належить до найпоширеніших отруйних речовин. Чадний газ відноситься до кров'яних газів. Кров при цьому втрачає здатність переносити необхідну кількість кисню з легенів до тканин, що викликає кисневе голодування організму.

Одним з небезпечних виробничих факторів є пил. Основним джерелом пилоутворення є процеси конденсації при розливі феросилікомарганцевих феросплавів. Концентрація пилу досягає $29,8 \text{ мг/м}^3$.

Тривале роздратування пилом слизуватої носу може привести до виникнення хронічної запальної реакції. При вдиханні більших кількостей пилу можуть розвиватися катарі верхніх дихальних шляхів і бронхів. Особливо слід

підкреслити, що частки виробничого пилу із вдихуванним повітрям заносяться в альвеоли легенів, де викликають реакцію запального процесу, який залежить як від хімічного складу пилу, так і від кількості пилу, що залишився в альвеолах. Розвивається картина легеневого фіброзу – пневмоконіоз.

У повітря виробничого приміщення виділяється диоксид азоту концентрацією $1,2 \text{ мг/м}^3$.

Оксид марганцю - чорний кристалічний порошок є сильною отрутою, що діють на нервову систему людини, концентрація його в повітрі робочої зони $0,29 \text{ мг/м}^3$.

Джерелами інтенсивних теплових випромінювань є: розплавлений метал і шлаки, нагріті до високої температури вогнетривка футеровка внутрішнього простору печі й поверхня розплавленого шлаків.

Через високі температури повітря відбувається збіднення організму працюючих водою, що викликає згущення крові, порушення діяльності серцево-судинної системи. Для відновлення порушеного водного балансу в організмі робітників постачають (крім питної води) підсолену.

У цеху спостерігається висока температура, досягається до 35°C .

При виконанні деяких операцій процесу виплавки марганцевих феросплавів виникає шум механічного, аеродинамічного й термічного походження (рух кранів, завалочних машин, рух газових потоків у печі й газоходах і т.п.), що вимагає забезпечення захисту персоналу. Рівень шуму на деяких робочих місцях досягається до 96 дБа.

Шум викликає зміни в нервовій системі, впливає на психіку людини, серцево-судинну систему, травлення, погіршує сон. Робота в умовах сильного шуму може викликати головний біль, запаморочення, ослаблення уваги. Тривалість впливу надмірного шуму супроводжується стійкими поразками й порушеннями функцій слухових органів. Шум є причиною швидкого розвитку стомлення й зниження працездатності. Шум може бути причиною нещасного випадку.

В умовах цеху шкідливим фактором також є вібрація. Джерелом вібрації є дробарки, гуркіт, феросплавні печі. Рівень вібрації досягає 106 дБ.

Вплив вібрації викликає спазми судів, які розвиваються з кінцевих фаланг пальців, поширюються на всю кисть, передпліччя, охоплюють судини серця. Вібрація впливає на нервову систему, шлунково-кишковий тракт, м'язи, кістково-суглобний апарат, зір, слух.

У табл. 3.1 наведена оцінка факторів виробничого й трудового процесу для плавильника.

Таблиця 3.1 - Оцінка факторів виробничого й трудового процесу плавильника

Фактори виробничого середовища й виробничого процесу	Нормативне значення ГДК ГДВ	Фактичне значення	III клас - шкідливі умови й небезпечний характер роботи			Тривалість дії фактора, % за зміну
			I	II	III	
Шкідливі хімічні речовини, мг/м ³ 1 клас безпеки: - марганець оксиди	0,05	0,29				96
3-4 клас: - азот диоксид	2,0	1,20			5,8р	96
- вуглецю оксид	20,0	7,50				96
Пил переважно фіброгенної дії, мг/м ³ ; пил марганцевмісн.	4,0	29,8			7,4р	96
Шум, дБА	80	96			16	96
Вібрація, дБ	92	97		5		96
Мікроклімат: - температура повітря, °С	17-26	35				96
- швидкість руху повітря, м/с	0,2...0,5	< 0,3				
- відносна вологість повітря, %	< 75	39			9	96
- інфрачервоне випромінювання, Вт/м ²	140	834		69 4		96
Кількість факторів				2	4	

Таким чином, умови роботи є важкими: II клас – 2 фактора, III клас – 4 фактора.

3.2. Заходи з поліпшення умов праці

Для поліпшення умов праці в цеху та захисту від теплового впливу можна застосовують механічну вентиляцію, яку встановлюють над піччю.

Для видалення надлишків тепла використовують аерацію. Для аерації влаштовують отвори в поздовжніх стінах будинку: нижній ряд (для припливу повітря в теплий період року) – на рівні не більш 1,8 м; верхній ряд (для припливу повітря взимку й улітку) – на рівні не менш 4 м. На дахи будинку встановлюють аераційний ліхтар.

Таблиця 3.2 – Значення прийнятих допустимих параметрів повітряного середовища в робочій зоні цеху виплавки марганцевих сплавів

Період року	Категорія робіт	Температура, °С				Відносна вологість, %	Швидкість руху повітря, м/с
		Верх. межа р.м.		Нижня межа на р.м.			
		Постій	Непост.	Постій.	Непостій.		
Холодн.	важка, III	19	20	13	12	75	< 0,5
Теплий	важка, III	26	28	15	13	65	0,2...0,6

На ділянках цеху виплавки марганцевих феросплавів робота проводиться цілодобово, причому відсутня різниця між характером виконуваних операцій днем і вночі. Використовують природне й штучне освітлення. Особливо важливе на робочих місцях природне освітлення, тому що денне світло по гігієнічних якостях значно вище штучного. Освітленість може бути недостатня через сильне забруднення скла. Тому скляні поверхні світлових прорізів слід чистити регулярно за графіком – не рідше чотирьох раз у рік, тому що на ділянці є значні виділення пилу, диму, кіптяви.

Роботи в цеху виплавки марганцю відносяться до VIII розряду зорової роботи, до під розряду А. Нормативна освітленість дорівнює 200 лк.

У виробничих приміщеннях цеху крім робочого освітлення повинне бути аварійне освітлення, для запобігання аварій, вибухів або відновлення порушеної технології. Аварійне освітлення для продовження робіт повинне створювати на робочих поверхнях освітленість не менш 10 % від встановленого для цих поверхонь. Аварійне освітлення для евакуації людей повинне створювати освітленість підлоги проходів і щаблях сходів не менш 0,3 лк.

Для штучного освітлення застосовують лампи розжарювання й лампи ДРЛ (дросельно-ртутні). Лампи ДРЛ-400 застосовуються для загального освітлення пічного прольоту. Місцеве освітлення інших виробничих приміщень виконується лампами розжарювання.

Висота підвісу світильників над рівнем підлоги (майданчика) з урахуванням забезпечення електробезпечності й обмеження осліплення ухвалюється не менш 2,5...4 м при лампах потужністю до 200 Вт і менш, 3...6 м – при лампах потужністю більш 200 Вт. Світильники місцевого освітлення найкраще розташовувати на висоті не вище 1 м від робочої поверхні.

Для забезпечення електробезпечності в місцях з підвищеною вологістю застосовуються світильники переносного освітлення з напругою 12 В.

У цеху виплавки малофосфористого шлаку та металевого марганцю є перевищення шуму, тому необхідно прибгати до захисту органів слуху від шуму. Шум впливає на слуховий апарат і на нервову систему людини, викликаючи слухове стомлення, а при тривалому впливі – приглухуватість або повній глухоті. Тому в якості індивідуальних засобів захисту виробничого шуму працюючі повинні застосовувати антифони, навушники або беруши-вкладиши.

В умовах цеху шкідливим фактором також є вібрація.

Для ослаблення вібрації всі агрегати, що створюють вібрації встановлені на самостійних фундаментах, віброізолюваних від підлоги й інших конструкцій будинків. Зменшення інтенсивності вібрації деталей агрегати здійснюється шляхом облицювання цих поверхонь або заповнення спеціально передбачених повітряних порожнин у них матеріалами, що демпфірують.

На робочих місцях, де є перевищення концентрації пили, газів застосовують індивідуальні засоби захисту органів подиху: протипилові респіратори ШБ-1 «ПЕЛЮСТКА».

Багато операцій сполучені з небезпекою механічного ушкодження або хімічної поразки ока. Для запобігання очних травм застосовують окуляри, щитки, маски, екрани.

Заходами захисту від теплових випромінювань є місцева приточна вентиляція (повітряне душировання).

Для зменшення випромінювання навколо колошника встановлюють металеві водоохлаждаємі щити або штори, що обертаються навколо вертикальної осі або шихти, що нахиляються на час завантаження. Крім того, на колошниковий майданчик за допомогою потужних вентиляторів типу «Сирокко» нагнітається очищене від пилу охолоджене повітря. Навколо печі в зоні роботи плавильників улаштовують кілька виводів обдувної вентиляції.

3.3. Електробезпека

По мірі небезпеки поразки людей електричним струмом феросплавний цех відноситься до категорії - особливо небезпечні приміщення, оскільки йому використовується багато електроустаткування; виробничі приміщення характеризуються підвищеною температурою повітря, значним вмістом в нім провідного пилу; підлоги володіють струмопровідними властивостями; є постійна небезпека одночасного зіткнення людини з металоконструкціями і частинами електроустановок.

Для живлення виробничого устаткування у феросплавному цеху застосовують чотирихпроводну мережу трифазного струму із глухозаземленою нейтраллю напругою 380/220 В.

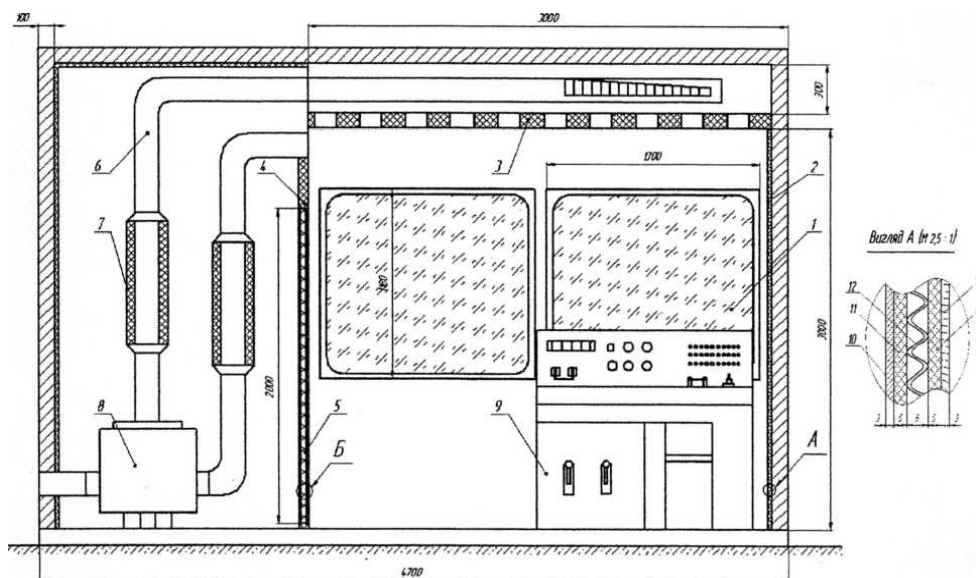
Тому що електричні мережі, застосовувані у феросплавному цеху, мають досить більшу довжину, на них впливає агресивне середовище (висока температура, бризи металу, іскри, рухомі механізми), те важко забезпечити їхню надійну експлуатацію, у тому числі ізоляцію. Тому часто можливе виникнення аварійного режиму. У таких умовах необхідний пристрій чотирипроводної мережі із глухозаземленою нейтраллю. Така мережа легко обладнається пристроями захисного відключення, що спрацьовують при аварії.

Особливо важливе значення в феросплавному цеху має захист від переходу напруги на металеві неструмоведучі частини. Для захисту робітників від поразки електрострумом всі неструмоведучі частини електроустаткування в цеху обладнані захисним заземленням в мережах напругою до 1000 В змінного струму - трифазні трипроводні з ізольованою нейтраллю. До системи захисного заземлення підключають також всю освітлювальну арматуру, металеві коробки перемикачів, кожухи розподільних щитів та ін.

3.4. Розрахунок звукоізолюваної kabіни посту управління

Пристрій звукоізолюючих kabін є ефективним і найбільш поширеним засобом захисту виробничого персоналу від шуму. Kabіна встановлюється на віброізоляторах ОВ-31.

З метою забезпечення оптимальних умов в kabіні встановлюється кондиціонер. Стіни звукоізолюючого посту управління мають таку будову: алюмінієвий лист ($\delta = 3$ мм), суха штукатурка ($\delta = 5$ мм), листи азбошиферу ($\delta = 8$ мм), плита ДВП ($\delta = 3$ мм). Дах kabіни виконуємо із ДСП ($\delta = 18$ мм). Вибираємо вікно з подвійним склінням завтовшки 3 мм та повітряним проміжком 30 мм. Стекла по контуру ущільнені гумою (рис. 3.1). Проведемо розрахунок звукоізолюючої kabіни для досягнення санітарних норм по рівню шуму.



1-подвійне скління; 2-звукозахисне облицювання;
 3-звукопоглинаючий підвісний дах; 4-перегородка; 5-звукоізолюючі
 двері; 6-повітряпровод припливної вентиляції; 7-глушники шуму;
 8-кондиціонер; 9-пульт управління; 10 - алюмінієвий лист; 11 - суха
 штукатурка; 12 - листа азбошиферу; 13 - плита ДВП.

Рисунок 3.1 - Звукоізолююча кабіна пульту управління піччю.

Необхідне зниження шуму в кабіні визначимо за формулою [28]:

$$R_{\text{зн.ш.}} = L_{\text{ш}} - L_{\text{доп}}, \text{ дБА}, \quad (3.1)$$

де $L_{\text{ш}}$ - актавний рівень звукового тиску на робочому місці де планується місце установки кабіни, дБА;

$L_{\text{доп}}$ - допустимий рівень звукового тиску на робочих місцях, дБА.

$$K_{\text{зн.ш.}} = 96 - 80 = 16 \text{ дБА.}$$

Необхідна звукоізолююча здатність захищаючих конструкцій, вікон і дверей звукоізолюючої кабіни [29]:

$$K_{\text{н.і.}} = L_{\text{ср}} - 10 \lg V_i + 10 \lg S_i - L_{\text{доп}} + 10 \lg (n) \quad (3.2)$$

де $L_{\text{ср}}$ - середній актавний рівень звукового тиску в галасливому приміщенні, дБА;

V_i - відповідно постійні галасливе і ізольоване приміщення в даній актавній смузі частот, m^2 ;

S_i - площа даної огорожі або його елементу, через яку шум проникає в ізольоване приміщення, m^2 ;

n - загальна кількість окремих елементів даних огорож, шт.

Постійну приміщення V_i визначають множенням постійною приміщення на середньометричні частоти 1000Гц на частотний множник ($V_i = V_{1000} \mu$) [29], Постійна приміщення V_{1000} визначається по графіку [29, стр. 13]. Об'єм кабінки дорівнює $V = 3,7 \cdot 3,0 \cdot 3,0 = 33,3 m^3$, тоді $V_{1000} = 2,5 m^2$ і $\mu = 1$. Отже, $V_i = 2,5$. Кількість вікон $n = 2$, розміром 1300x1180 мм, тоді

$$S_{\text{вікна}} = 1,30 \cdot 1,18 = 1,534 m^2.$$

Необхідна звукоізолююча здатність вікон кабінки:

$$R_{\text{н.і.}(вікон)} = 96 - 10 \lg 2,5 + 10 \lg 1,534 - 80 + 10 \lg (2) = 17 \text{ дБА.}$$

Вибираємо двері із стандартного дверного полотна завтовшки 40 мм. Кількість дверей $n = 1$, розміром 2000x1050 мм, тоді

$$S_{\text{двері}} = 2,00 \cdot 1,05 = 2,10 m^2.$$

Необхідна звукоізолююча здатність дверей кабінки:

$$R_{\text{н.і.}(двері)} = 96 - 10 \lg 2,5 + 10 \lg 2,1 - 80 = 15 \text{ дБА.}$$

Звукоізолююча здатність кабінки визначимо по формулі:

$$R_{\text{н.і.}(кабінки)} = R_{\text{ср}} + 10 \lg V_i - 10 \lg \sum S_i, \quad (3.3)$$

де S_i - площа кожного елемента огорожі, м;

R_{cp} - середня звукоізоляція всіх огорож kabіни [29]:

$$R_{cp} = 10 \lg \frac{S_{заг}}{\sum (S_i \cdot 10^{-0,1R_i})} \quad (3.4)$$

де $S_{заг}$ - загальна площа окремих елементів звукоізолюючої конструкції, м².

$$R_{cp} = 10 \lg \frac{1,534 \cdot 2 + 2,1}{1,534 \cdot 10^{-0,1 \cdot 17} + 2,1 \cdot 10^{-0,1 \cdot 15}} = 17 \text{ дБА.}$$

Тоді, необхідна звукоізолююча здатність kabіни:

$$R_{н.і. (kabіни)} = 17 - 10 \lg 2,5 + 10 \lg (1,534 \cdot 2 + 2,1) = 20 \text{ дБА.}$$

Оскільки $R_{н.і. (kabіни)} > K_{зн.ш.}$, то означає що запропонована звукоізолююча kabіна забезпечить захист від підвищеного рівня шуму на пульті управління піччю.

3.5. Пожежна безпека

Феросплавні цехи по категорії пожежної небезпеки належить до категорії “Г”. До категорії “Г” ставляться виробництва, пов'язані із застосуванням: негорючих речовин у гарячій, розпеченій або розплавленій стані, процес обробки яких супроводжується виділенням променистого тепла, іскор і полум'я: твердих, супроводжується виділенням променистого рідких або газоподібних речовин, які спалюються в якості палива.

Пожежна небезпека цеху визначається наступними основними факторами.

1. Наявністю кабельного господарства. Короткі мережі (що підводять струм від низької сторони трансформатора до головки електротримача) по економічних і електротехнічних міркуваннях робляться мінімальної довжини, у зв'язку із чим трансформатори розташовуються поблизу печей. При цьому гнучкі стрічки або кабелі струмопроводу слід розташовувати по можливості осторонь від прямої дії теплового випромінювання від колошника.

Бажане, крім того, захистити їх азбестовими щитами, ще краще застосовувати водо охолоджуючі струмопроводи.

Найнебезпечнішими місцями струмопідведення є контакти. При недбалому пристрої контактів або поганому нагляді за їхнім станом виникають більші перехідні опори, що може викликати пожежа. Тому контактні з'єднання, де тільки можливо, слід виконувати за допомогою зварювання.

2. Наявністю пічних трансформаторів і трансформаторно-масляних господарств. Пічні трансформатори містять велика кількість масла (в одному трансформаторі його може бути до 50 т) і являють собою велику пожежну небезпеку. Для скорочення довжини короткої мережі їх ставлять поблизу печей. Небезпека збільшується тим, що трансформація струму найчастіше здійснюється групами, що полягають із трьох однофазних трансформаторів кожна.

Перегрів і запалення масла в трансформаторах можуть виникнути при міжвиткових коротких замиканнях, при виникненні більших перехідних опорів у місцях з'єднань у трансформаторі, перегріві магнітопроводу, внутрішніх або зовнішніх розрядах з утвором електричної дуги в маслі.

Камери необхідно виконувати з не спалених матеріалів з межею вогнестійкості не менш 0,5 год; покриття камери повинне мати таку же межа вогнестійкості. Неприпустимо, щоб плити покриття камер спочивали на металевих, не захищених від вогню балках. На діючих підприємствах такі балки слід захищати цементною штукатуркою. Ворота трансформаторних камер повинні мати межу вогнестійкості не менш 0,5 год.

Горючі речовини, що входять до складу екзотермічних сумішей, повинні зберігатися роздільно з дотриманням тих вимог, які пред'являються до зберігання кожної речовини окремо.

Зберігання й транспортування алюмінієвого, алюмомагнієвого, магнієвого, алюмобарієвого й інших легкозаймаючихся порошків допускаються тільки в закритій герметичній тарі, що виключає влучення в порошок вологи, іскор. Забороняється транспортування таких порошків разом із селітрою, кислотами, лугами, горючими матеріалами.

У феросплавному цеху передбачена установка пожежної сигналізації, яка призначена для автоматичного виявлення і видачі сигналів про пожежу, включення апаратури аварійної сигналізації, формування управлінських сигналів для системи сповіщення про пожежу, відключення вентиляції технологічних блокувань.

Для гасіння пожежі передбачено два пожежні щити (ПЩ), два вуглекислотні ОУ-80, два повітряно-пінні ОВП-10, чотири порошкові вогнегасники ОПС-10.

Для ліквідації пожежі в самий момент його виникнення на ряді з вогнегасниками використовують такі засоби як пісок, цебра з водою, гідропульпи.

У будівлі феросплавного цеху забезпечують можливість швидкої безпечної евакуації людей в разі виникнення пожежі. Евакуаційні виходи ведуть з приміщень першого поверху назовні, з приміщень останніх поверхів на сходову клітку, що має вихід назовні.

ВИСНОВКИ

1. Комплекс фізико-хімічних досліджень по виявленню можливостей поліпшення властивостей малофосфористих марганцевих шлаків показав, що підвищення в шлаку вмісту оксидів лужних металів дозволяє отримати безфосфористий шлак з нижчим (на 2-3%), в порівнянні із звичайним шлаком, вмістом кремнезему. При подальшому використанні такого шлаку на стадії виплавки металевого марганцю покращуються термодинамічні умови відновлення марганцю з шлакового розплаву кремнієм передільного силікомарганця, зменшується витрата вапна, що призводить до зниження кратності відвального шлаку і підвищення вилучення марганцю.

2. Дослідними промисловими плавками встановлено, що при виплавці малофосфористого шлаку з використанням лужних гранітів знижується утримування SiO_2 на 3,0%.

3. Перспективною алюмосилікатною сировиною для виплавки малофосфористого шлаку є відходи збагачення вугілля, які містять (за даними Запорізького коксохімічного заводу) до 11 — 20% С у вигляді зростків вугілля з породою і окремих вугільних часток, а також до 3-5% S.

4. Проведеними в масштабах цеху дослідними плавками встановлено, що введення в шихту при виплавці шлаку відходів вуглезбагачення дозволяє зменшити на 20-25% питому витрату відновника (коксіка) і понизити (на 3,4%) вміст SiO_2 .

5. При підвищенні в ШМП вмісту оксидів лужних металів і зниженні SiO_2 відбуваються кількісні і якісні зміни структурних складових шлаків. Так, кількість силікатів марганцю зменшується при деякому збільшенні кількості стеклофази; марганець перерозподіляється між фазами таким чином, що вміст його в шлаку у формі манганозита підвищується.

6. Присадка металодобавки у кількості 30 кг/т при виплавці ШМП забезпечує необхідне зниження масової долі фосфору в шлаку до 0,008-0,012

% P . Можна відмітити, що при плавках металевого марганцю на дослідному ШМП був отриманий металевий марганець із стабільним вмістом фосфору 0,050-0,060 %, тоді як на звичайному шлаку 0,062-0,075 %.

7. Результати вивчення стабілізуючої дії борвмісних матеріалів на розпад відвальних шлаків металевого марганцю, що дозволило розробити технологію отримання шлаку, що не розсипається, в промисловості.

8. При подальшому використанні отриманого малофосфористого шлаку на стадії виплавки металевого марганцю знизилась кратність відвального шлаку на 100-150 кг/т, що привело до підвищення витягання марганцю на 1,0-2,0%, зниженню питомої витрати шихтових матеріалів і електроенергії.

9. При проведенні дослідних плавок відзначався стабільний низький вміст фосфору в шлаку, що дозволило підвищити якість металевого марганцю : збільшився на 4-7% вихід Mn - 95 ($P > 0,05\%$).

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Баглюк Г. А., Куровський В. Я. Структура, механічні та триботехнічні властивості металоскляних композитів на основі модифікованих залізовуглецевих сплавів. *Феросплавне виробництво*. Київ : ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України, 2017. №11/12. С. 58-67.

2. Роїк Т. А., Гавриш Ю. Ю. Нові композиційні матеріали на основі міді для важко навантажених вузлів тертя. *Феросплавне виробництво*. Київ : ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України, 2017. №09/10. С. 40-48.

3. Косторнов А. Г. Триботехнічні характеристики композиційного матеріалу на основі заліза при температурі 500 °С. *Феросплавне виробництво*. Київ : ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України, 2014. №07/08. С. 43-50.

4. Савчук П. П. Особливості зношування модифікованих епоксидних композитів при навантаженні тертям. *Феросплавне виробництво*. Київ : ІПМ ім. І.М.Францевича НАН України, 2014. №03/04. С. 103-109.

5. Вішневська-Вейнерт Х. Тертя і знос пористих підшипників ковзання при високій температурі. вплив твердого мастила з наночасток MoS_2 . Порошкова металургія. Київ : ІПМ ім. І.М. Францевича НАН України, 2013. № 07/08. С. 77-84.

6. Технологія конструкційних матеріалів: підручник / О.С. Комаров, В.М. Ковалевський, А.С. Чаус та ін; під загальною редакцією О.С. Комарова. Мн.: Нове знання, 2005. 560 с.

7. Степанчук А. М. Теорія і технологія пресування порошкових матеріалів: навч. посібник. Київ : Центр учбової літератури, 2016. 336 с.

8. Степанчук А. М., Білик І. І. Матеріали для напилювання покриттів: навч. посібник. Київ : Центр учбової літератури, 2016. 236 с.

9. Куцова В. З., Котова Т. В. Наноматеріали та нанотехнології: навч. посібник. Дніпропетровськ : НМетАУ, 2013. Частина 1. 103 с.
10. Писаренко В. Г. Сучасні технології в машинобудуванні. Інжекційне лиття порошку: навч. посібник. Вінниця : ВНТУ, 2019. 242 с.
11. Композитні матеріали: навч. посібник / П. П. Савчук, В. П. Кашицький, М. Д. Мельничук [и др.]. Луцьк : Видавець ФОП Теліцин О.В., 2017. 368 с.
12. Степанчук А. М. Теоретичні та технологічні основи отримання порошків металів, сплавів та тугоплавких сполук: підручник. Київ : НТУУ «КПІ», 2006. 353 с.
13. Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень [Текст]: ДСН 3.36.042-99: Увед.1999-12-01. 9 с.
14. Державні будівельні норми. Будинки і споруди. Будинки адміністративного та побутового призначення: ДБН В.2.2 – 28: 2010: затв. Мінрегіонбуд України 30.12.10 : уведенні з 10.10.11.- К. : ПАТ Київ ЗНДІЕП. 2010. 28 с.: «Укрархбудінформ». УКНД 91.040.99
15. Державні будівельні норми. Захист від пожежі. Пожежна безпека об'єктів будівництва: ДБН В.1.1.7-2002: затв. Держбуд України 03.12.02 : уведенні з 01.05.03. К. : УкрНДІПБ. 2002. 44 с.
16. ДСТУ Б В.2.5-38:2008. Інженерне обладнання будинків і споруд. Улаштування блискавкозахисту будівель і споруд. Увед. 2009-01-01. К.: Мінрегіонбуд України. 2008. 65 с.
17. НАПБ А.01.001-2004. Правила пожежної безпеки в Україні [Текст]. – Увед. 2004-11-04. К.: М-во України з питань НС. 2004. 143 с.