

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФАКУЛЬТЕТ МЕТАЛУРГІЇ

Металургії

(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота / проект

другий (майстерський)

(рівень вищої освіти)

на тему *Розробка технології виробки висококримстого феросилікохромону із застосуванням вторинних матеріалів та його використання при виробстві сталі*

Виконав: студент *2* курсу, групи *МЕТ-18-144*
спеціальності *136 Металургія*

(код і назва спеціальності)

освітньої програми *Металургія сорних металів*

(код і назва освітньої програми)

спеціалізації _____

(код і назва спеціалізації)

О.В. Мухомельський

(ініціали та прізвище)

Керівник *доцент Масейко Ю.В.*

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент *доцент Харченко О.В.*

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Запоріжжя

2020

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

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

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри Терновий Ю.Ф.
« 10 » 01 20 20 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЕКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Мурельський Олександр Володимирович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1 Тема роботи (проекту) Розробка технології виготовлення висококремністого феросілікомарганцю і його застосуванням в промишленних матеріалах, та його використання при виробництві сталі
керівник роботи Мосейко Ю.В.
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом ЗНУ від « » 20 року №

2 Строк подання студентом роботи _____

3 Вихідні дані до роботи Авторський свідоцтво науково-технічна література та інші інформаційні джерела

4 Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Резерват, вступ, загальна частина, експериментальна частина, висновки частини

5 Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Титульний лист, мета роботи, об'єкт дослідження предмет дослідження, вертикальний прес ПСЧ, валковий брештпрес, установка шовникового агрегату

6 Консультанти розділів роботи		Підпис, дата	
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	завдання видав	завдання прийняв
		Розділ 1 Значимий етап	11.09.19
Розділ 2 Оцінювальний	11.09.19	11.09.19	
Розділ 3	11.09.19	11.09.19	
	11.09.19	11.09.19	
	11.09.19	11.09.19	
	11.09.19	11.09.19	

7 Дата видачі завдання

11.09.19

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Скорочення та умовні позначення	11.09.19 14.09.19	
2	Виконання загальної частини	15.09.19 20.09.19	
3	Перевірка експериментів	21.09.19 26.09.19	
4	Виконання спеціальної частини	27.09.19 1.10.19	
5	Доміщення процесу розширення	2.10.19 30.10.19	
6	Перелік джерел	1.11.19 22.11.19	
7	Згодівка частини	23.11.19 3.12.19	
8	Захист магістерської роботи	16.01.20	

Студент

(підпис)

О.В. Мухомельський

(ініціали та прізвище)

Керівник роботи (проекту)

(підпис)

Мосійко Ю.В.

(ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер

(підпис)

С.В. Бабіні

(ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота містить: 71 стор., 16 табл., 11 рис., 48 літературних джерел.

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи здобувача другого рівня освіти на тему «Розробка технології виплавки висококремнистого феросилікомарганцю із застосуванням вторинних матеріалів та його використання при виробництві сталі»

В першому розділі наведена характеристика марганцеворудної бази України, основних типів відновників та кварцитів. Показана можливість використання відвальних шлаків феросилікомарганцю у якості марганецьвмісної сировини при виробництві висококремнистого феросилікомарганцю.

У другому розділі наведено основні фізико-хімічні закономірності відновлення кремнію та марганцю при виробництві висококремнистого феросилікомарганцю, розглянуто основні технологічні особливості даного виробництва.

У третьому розділі розглянуто фізико-хімічні закономірності розкислення сталі марганцем, кремнієм та комплексними сплавами. Показані переваги використання висококремнистого феросилікомарганцю в якості розкислювача.

В четвертому розділі проаналізовано, на основі літературних даних, основні способи окусковування матеріалів. Показані основні переваги брикетування у порівнянні з іншими способами окусковування.

У п'ятому розділі приведено результати лабораторних досліджень по визначенню оптимальних параметрів брикетування відвальних шлаків феросилікомарганцю. На основі результатів досліджень обрано оптимальний режим брикетування.

У шостому розділі представлено результати лабораторних досліджень по виплавці висококремнистого феросилікомаранцю з використанням брикетів зі шлаку та газового вугілля.

У сьомому розділі показані результати лабораторних дослідів із застосування висококремнистого феросилікомаранцю при виробництві нержавіючої сталі марки Х18Н10Т. Виконана оцінка економічної ефективності використання даного сплаву для розкислення сталі.

ФЕРОСПЛАВИ, БРИКЕТУВАННЯ, АГЛОМЕРАЦІЯ, ОКАТУВАННЯ,
ФЕРОСИЛКОМАРГАНЕЦЬ, РУДОВІДНОВНА ПІЧ, РОЗКИСЛЕННЯ,
БРИКЕТПРЕС

ЗМІСТ

ВСТУП	8
1 СИРОВИННА БАЗА ФЕРОСПЛАВНОГО ВИРОБНИЦТВА УКРАЇНИ	11
2 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВИРОБНИЦТВА ФЕРОСИЛКОМАРГАНЦЮ	17
2.1 Фізико-хімічні основи виробництва силікомарганцю	17
2.2 Технологічні особливості виробництва висококремнистого силікомарганцю	19
3 ОСОБЛИВОСТІ РОЗКИСЛЕННЯ СТАЛІ РІЗНИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ РОЗКИСЛЮВАЧАМИ	23
3.1 Термодинаміка процесу розкислення	23
3.2 Розкислення марганцем	25
3.3 Розкислення кремнієм	26
3.4 Вплив марганцю на розкислювальну здатність кремнію	28
4 ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНИХ СПОСОБІВ ОКУСКОВУВАННЯ МАРГАНЦЕВОЇ СИРОВИНИ	29
4.1 Агломерація	29
4.2 Окатування	31
4.3 Брикетування	32
5 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ БРИКЕТУВАННЯ ВІДВАЛЬНИХ ШЛАКІВ СИЛКОМАРГАНЦЮ З ГАЗОВИМ ВУГІЛЛЯМ	35
5.1 Лабораторні дослідження з визначення оптимальних параметрів брикетування	35
5.2 Виготовлення дослідної партії брикетів на лабораторному двохвалковому брикетпресі	41
6 ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ВИСОКОКРЕМНИСТОГО СИЛКОМАРГАНЦЮ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ШЛАКО-ВУГІЛЬНИХ БРИКЕТІВ	43

6.1. Фізико-хімічна оцінка процесів відновлення марганцю та кремнію з відвальних шлаків силікомарганцю	43
6.2 Обладнання та технічна характеристика лабораторного дугового плавильного агрегату	49
6.3 Розробка технології виплавки висококремнистого силікомарганцю з використанням брикетованого шлаку	52
7 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ РОЗКИСЛЕННЯ СТАЛІ ВИСОКОКРЕМНІСТИМ СИЛІКОМАРГАНЦЕМ	55
7.1 Технологічні особливості виробництва нержавіючої сталі	55
7.2 Електронне гніздо для виміру окисленості рідкої сталі	56
7.3 Лабораторні випробування висококремнистого силікомарганцю при розкисленні нержавіючої сталі	58
ВИСНОВКИ	60
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	62
ДОДАТОК А	66
ДОДАТОК Б	69

ВСТУП

Національною програмою розвитку гірничо-металургійного комплексу України до 2020 року передбачається входження чорної металургії України у світовий ринок і закріплення на ньому шляхом створення власної високоякісної і конкурентоспроможної металопродукції [1]. Виконання поставлених завдань у феросплавній підотраслі впритул пов'язане з такими питаннями:

- розробка та впровадження нових енергозберігаючих, ресурсозберігаючих і природоохоронних технологій;

- пошук нових технологічних рішень, пов'язаних з поліпшенням якості металопродукції;

- оптимізація основних параметрів і роботи грубних агрегатів; удосконалення процесів підготовки сировинних матеріалів до плавки з одночасним поліпшенням їх металургійних якостей;

- проведення комплексної автоматизації технологічних процесів, і ряд інших.

Якість сталі та виготовлених з неї виробів залежить не тільки від якості шихтових матеріалів (металевий лом, чавун, залізна руда) або дотримання технологічного регламенту того або іншого металургійного переділу, але й від якості феросплавів, що використовують при розкисленні, легуванні або модифікації сталі.

Феросплавна промисловість України робить більш 70 різних видів і марок простих і складних феросплавів, у які окремо або в комбінації входять близько 25 елементів, які умовно називають феросплавними. Найпоширенішими та масовими є марганцеві феросплави.

Україна є основним власником запасів марганцевих руд у Євро-Азіатському регіоні. На її території зосереджено більш 12% світових запасів руди [2]. Основна частина марганцевих руд, що добуваються на території України, представлена низькосортними окисними мінералами з високим вмістом домішок і високим вмістом марганцю - до 27% і карбонатними з вмістом марганцю до 20% і високим

вмістом фосфору. Це знижує металургійну цінність вітчизняних марганцевих руд і, на відміну від багатьох руд закордонних родовищ, не дозволяє використовувати їх без попереднього збагачення.

По мірі становлення та розвитку нових ринкових відносин дедалі відчутнішими стають труднощі з виробництвом високоякісних марганцевих сплавів, які одержують з використанням вітчизняної сировини.

Це стало особливо помітно в останні роки, коли феросплавні заводи почали нарощувати випуск низькофосфористих марок силікомарганцю та феромарганцю (з вмістом фосфору менш 0,35%). Виробництво таких марок феросплавів стало утруднене або неможливе через підвищений вміст фосфору в них. Тому перед виплавою сплавів зі зниженим вмістом фосфору вихідну сировину попередньо необхідно піддавати дефосфорації.

Найбільш масовим сплавом серед марганцевих феросплавів є феросилікомарганець. Феросилікомарганець являє собою комплексний розкислювач, що широко використовують при виплавці різних марок сталі в кисневих конвертерах, електричних і мартенівських печах. Найчастіше, підвищення якості сталі, досягається при використанні в якості розкислювача феросилікомарганцю замість феросиліцію і феромарганцю, що обумовлює високі темпи нарощування обсягу виробництва силікомарганцю.

Враховуючи сучасний стан виробництва марганцевих феросплавів і тенденції помітного погіршення якості марганецьвмісної сировини в Україні при безперервному рості потреби у виробництві низькофосфористих (до 0,35% фосфору) марок сплавів, у тому числі феросилікомарганцю усе більш стає актуальним питання про вдосконалення вже існуючої технології виплавки силікомарганцю.

Як відзначалося вище, традиційна технологія виробництва феросилікомарганцю, передбачає використання в шихті агломерату в суміші з марганцевими концентратами I – II сортів, дозволяє виплавляти сплав з вмістом фосфору не більше 0,43% [3].

Одним з варіантів рішення даного питання є добавка в шихту малофосфористого шлаку. Використання цього способу дозволяє виплавляти феросилікомарганець з вмістом фосфору до 0,1%. Однак слід враховувати, що підшихтовка навіть незначних кількостей малофосфористого шлаку суттєво знижує техніко-економічні показники виробництва силікомарганцю, а відповідно й збільшує його собівартість.

У цьому зв'язку можна вважати перспективним видом марганцевої сировини відвальні шлаки силікомарганцю, що містять до 24 % марганцю і 0,012% фосфору. Використання такої сировини дозволить не тільки спростити технологію одержання малофосфористого висококремнистого силікомарганцю, але також збільшити наскрізний витяг марганцю та оптимально вирішити питання утилізації відвальних шлаків.

1 СИРОВИННА БАЗА ФЕРОСПЛАВНОГО ВИРОБНИЦТВА УКРАЇНИ

Світові континентальні розвідані запаси марганцевих руд оцінюються на сьогоднішній день в 17,6-18,0 млрд. тонн і розподілені по регіонах планети в такий спосіб, %: Африка (ПАР, Габон, Гана) – 80,6, у т.ч. ПАР – 77,3; Австралія – 2,4; Америка (Бразилія, Мексика) – 2,9; Україна-12,6; інші регіони (Китай, Індія й ін.) – 1,5 [4].

Досить великі запаси марганцевої сировини України представлені різними типами руд (оксидними, карбонатними, змішаними). Відмінною рисою марганцевих руд вітчизняних родовищ є відносно невисокий вміст марганцю та підвищена концентрація фосфору і кремнезему (табл. 1) [5], що не дозволяє, на відміну від закордонних родовищ, використовувати сировину без попередньої підготовки, що називається збагаченням.

Таблиця 1 – Усереднені хімічні склади марганцевих руд основних родовищ України

ГЗК, шахта, кар'єр	Масовий вміст, %								
	Mn	MnO ₂	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	ппп
ГЗК, Олександрівський кар'єр	16,9	2,88	19,50	35,4	4,96	6,86	2,30	0,147	19,8
ГЗК, Шевченківський кар'єр	25,0	33,00	5,29	36,4	4,86	2,70	1,92	0,170	11,3
ГЗК, Запорізький кар'єр	24,7	33,10	4,90	35,3	4,78	2,74	2,26	0,166	12,0
ГЗК, Богданівський кар'єр	23,3	30,80	4,90	35,3	5,39	3,62	2,20	0,155	12,5
МГОК, Басанівський кар'єр	26,8	34,40	6,54	35,5	3,09	1,24	1,54	0,144	9,4
МГЗК, Грушевський кар'єр	20,3	8,27	19,60	38,6	4,10	6,26	2,14	0,153	19,6
ТГЗК, шахта	17,2	0,16	22,10	32,8	4,84	7,77	2,29	0,204	21,8

Основне завдання процесу збагачення полягає в максимальному відділенні від основних марганецьвмісних мінералів порожньої породи, так званих хвостів. Усі методи збагачення засновані на різних механічних, фізичних і фізико-механічних властивостях мінералів руди, а вибір їх для кожного конкретного випадку визначається ефективністю та економічною доцільністю. Технологічна схема збагачення оксидних марганцевих руд представлено на рисунку 1.

На цей час видобуток марганцевої руди в нашій країні здійснюється в основному на Нікопольському родовищі відкритим і шахтним способами. На базі цього родовища діють два найбільші гірничозбагачувальні комбінати: Орджонікідзевський у складі семи кар'єрів, трьох збагачувальних і однієї агломераційної фабрик і Марганецький у складі двох кар'єрів, семи шахт і двох збагачувальних фабрик.

Хімічний склад концентратів, вироблених цими комбінатами, представлено в таблиці 2.

Таблиця 2- Повний хімічний склад марганцевих концентратів з руд основних родовищ України

Найменування та сорт концентрату	Вміст, %										
	Mn	MnO ₂	MnO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P	Na ₂ O	K ₂ O
Нікопольське:											
Оксидний I сорт	44,0	48,3	17,4	13,7	3,2	1,3	1,5	1,9	0,19	0,4	1,0
Оксидний ІБ сорт	42,0	46,0	16,7	15,4	3,3	1,4	1,7	2,2	0,19	0,4	1,2
Оксидний II сорт	36,8	38,5	16,2	20,7	3,9	1,8	1,7	2,6	0,19	0,4	1,5
Карбонатний I сорт	31,0	19,3	24,3	19,2	7,3	1,5	2,5	2,5	0,18	0,9	0,9
Великотокмакське											
Оксидний I сорт	43,1	56,6	9,5	12,0	2,8	2,1	1,7	5,1	0,22	0,4	1,8
Оксидний II сорт	38,4	44,6	13,2	17,5	3,9	1,3	1,8	2,6	0,22	0,4	1,7
Карбонатні:											
+10мм	27,2	0,5	34,7	10,6	13,1	1,7	2,6	5,0	0,20	0,3	0,5
10-0мм	28,4	1,4	35,5	14,0	9,6	1,5	1,6	2,3	0,19	0,2	0,4

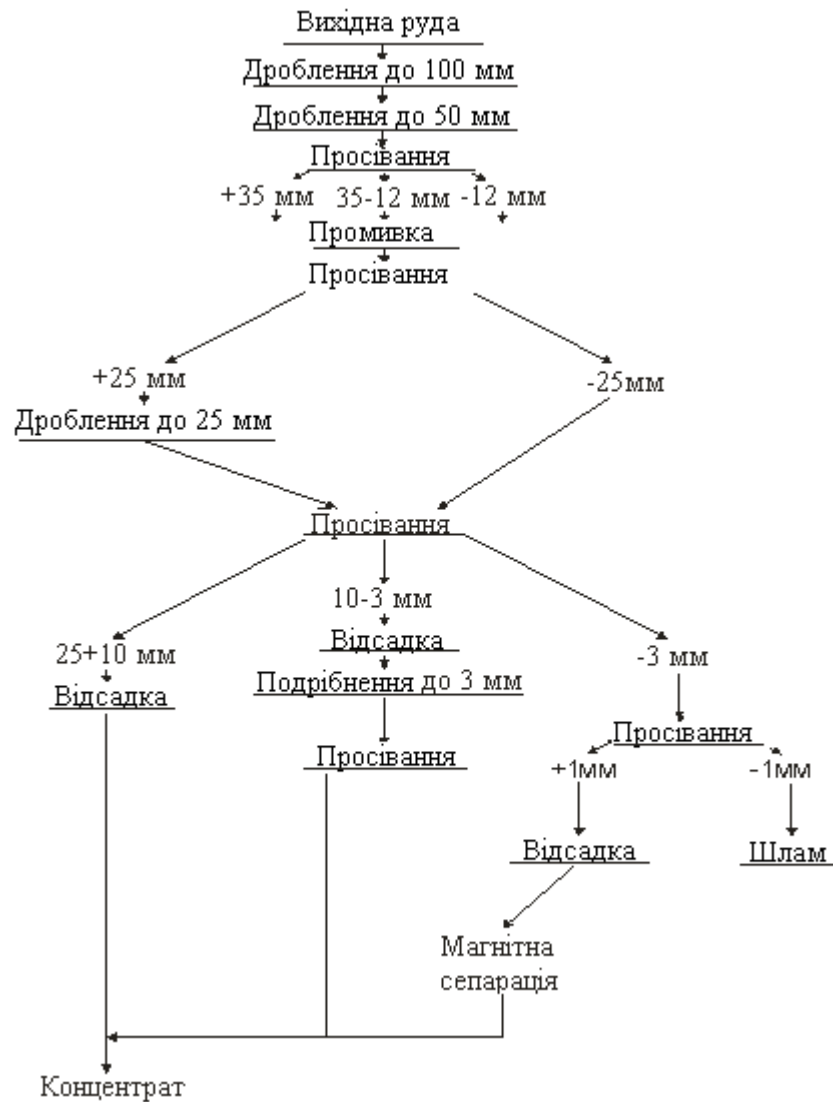


Рисунок 1 – Схема збагачення марганцевої руди

У свою чергу, товарні концентрати по фракційному складу не постійні та містять високу частку дрібних фракцій (менш 8мм) малопродатних для використання в рудовідновних печах.

Сума фракцій, що підходить для плавки концентрату I сорту становить близько 28%, а II сорту – 18%. Ще більш дрібний гранулометричний склад має концентрат пінної сепарації та флотації. Концентрат фракції 0,2-8 мм дуже дрібний і не може бути ефективно використаний у якості компонента шихти без попереднього окускування.

У цей час основним і найбільш освоєним методом окусковування марганцеворудної сировини на Україні є агломерація. Слід зазначити, що частка карбонатної сировини в аглошихті постійно збільшується і у цей час наближається до 50% [6]. Відповідно росте питомий вміст фосфору в аглошихті та силікомарганці.

Крім того, при виробництві висококремнистого передільного силікомарганцю та рафінованих марганцевих сплавів застосовують малофосфористий високомарганцовистий шлак. Виплавку такого шлаку ведуть періодичним процесом у печах, що нахилиються, з магнезитовою футерівкою потужністю 5 МВА або безперервним процесом у закритих печах потужністю 16,5 МВА. Основні вимоги, які пред'являють до малофосфористого шлаку, представлено в таблиці 3.

Таблиця 3 – Склад марганцевого малофосфористого шлаку

Марка	Масова частка, %		Призначення
	Mn (не менш)	P (не більш)	
МФШ-А	41	0,012	Для виробництва низькофосфористого феромарганцю і металевого марганцю
МФШ-Б	40	0,015	Для виробництва граничного силікомарганцю
МФШ-В	40	0,019	Для виробництва низькофосфористого силікомарганцю
МФШ-Г	30	необмежено	Те ж

При виробництві силікомарганцю всіх марок основним кремнійвмісним компонентом шихти, як у вітчизняній, так і в закордонній практиці феросплавного виробництва, є кварцит. За хімічними показниками кварцит повинен задовольняти наступним вимогам: SiO_2 96-98%, Al_2O_3 не більш 1,8%, засміченість (глина, пісок або інші домішки) не більш 1%. Розмір шматків кварциту допускається в межах 25-80 мм при масовій частці шматків вище максимального розміру не більш 15% і нижче мінімального – 7%.

На Україні при виробництві силікомарганцю можуть використовуватися кварцити Овручського та Васильковського родовищ. Крім кварцитів основних родовищ можуть застосовуватися і інші матеріали, якісні показники яких відповідають вищевказаним вимогам.

Другим (після рудної частини) найважливішим компонентом шихти при виплавці феросплавів є відновник. Тому що силікомарганець виплавляють вуглетермічним процесом, то в якості відновника використовуються різні вуглецевмісні матеріали. У реальних умовах феросплавного процесу (високі температури, низький стовп шихти у феросплавній печі, неминучий процес утворення карбідів металів і газоподібних нижчих оксидів і т.п.) найбільш важливою характеристикою вуглецевих матеріалів є їхня відновна здатність, з урахуванням електричного опору та інших параметрів. Із цього погляду найбільш оптимальним вуглецевим відновником є деревне вугілля, але воно має низьку механічну міцність і високу вартість. Останнім часом, у зв'язку з постійно зростаючим дефіцитом, усе більше поширення одержують такі вуглецеві відновники, як газове вугілля, нафтовий кокс і напівкокс. Основні характеристики вуглецевих відновників представлено в таблиці 4.

Таблиця 4 – Характеристика вуглецевих відновників

Показник	Металургійний кокс	Коксик	Покукок	Нафтовий кокс	Деревне вугілля
Вміст по технічному аналізу, %:					
A	10,65	10,80	27,00	0,71	1,45
W	0,44	1,30	1,90	0,80	2,10
S	0,89	1,34	0,91	4,23	0,04
C _{тв}	87,02	86,66	71,49	86,98	83,97
Реакційна здатність при 1323 К, мол/(г*с)	0,69	0,92	8,00	0,42	11,1
Питомий опір, Ом*м	1,21	1,48	7500,00	3*106	2*106
Структурна міцність, %	83,0	85,0	63,7	64,3	39,0
Щільність, г/см ³ :					

Дійсна	1,82	1,95	1,58	1,41	1,40
Уявна	0,91	0,93	0,93	1,12	0,40
Пористість, % (см ³ /Г)	53,1 (0,49)	49,7 (0,51)	55,0 (0,67)	20,1 (0,18)	63,8 (1,1)
Склад золи, %					
SiO ₂	35,4	36,5	75,7	46,3	1,9
Al ₂ O ₃	23,3	22,2	11,2	24,3	3,4
CaO+MgO	3,8	3,9	3,0	10,5	41,1
Fe ₂ O ₃	33,8	33,7	7,6	14,2	0,85
P ₂ O ₅	0,24	0,24	0,03	0,75	0,12

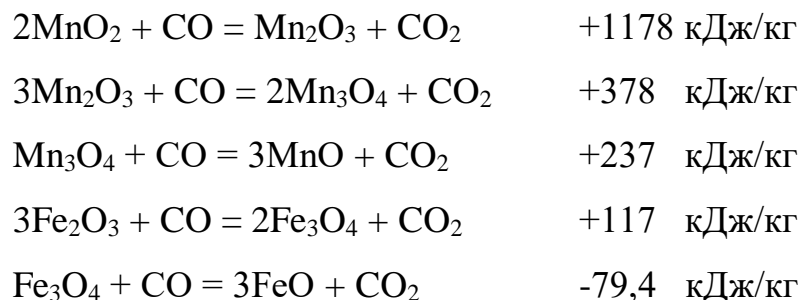
Слід зазначити, що в цей час нагромадилися величезні запаси відвальних шлаків від виробництва марганцевих феросплавів, що містять від 13 до 35% марганцю [7]. Раніше утилізація таких шлаків проводилася за допомогою їхньої переробки і реалізації як будівельних матеріалів. Однак таку схему треба вважати неефективною, через великі втрати марганцю. Тому, є доцільною розробка технологічних заходів щодо залучення даного матеріалу в процес виробництва марганцевих феросплавів як шихтового матеріалу.

2 ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВИРОБНИЦТВА ФЕРОСИЛКОМАРГАНЦЮ

Силікомарганець широко використовують як напівпродукт при виробництві рафінованого феромарганцю та металевого марганцю (СМн20 і СМн26), а також як комплексний розкислювач і легуючу добавку (СМн10, СМн14, СМн17) при виплавці сталі різних марок. Марганець підвищує розкислювальну здатність кремнію. У порівнянних умовах при роздільному розкисленні сталі вигар марганцю становив 46%, кремнію 37%, а при розкисленні силікомарганцем 29% для обох елементів.

2.1 Фізико-хімічні основи виробництва силікомарганцю

Застосування марганцевої руди (концентрату, агломерату), залізної руди, коксу, кварциту, обумовлює різноманіття хімічних реакцій у ванні печі. Вищі оксиди марганцю MnO_2 , Mn_2O_3 і Mn_3O_4 , а також Fe_2O_3 і Fe_3O_4 відновлюються окисом вуглецю у верхніх горизонтах печі по реакціях:



З наведених реакцій видно, що реакції відновлення вищих оксидів марганцю та Fe_2O_3 є екзотермічними процесами.

Силікомарганець є складним сплавом системи $Mn - Si - Fe - C$. У розплавах цієї системи в міру збільшення вмісту кремнію знижується розчинність вуглецю в них, що пояснюється більш високою термодинамічною міцністю силіцидів у порівнянні з карбідами марганцю. Внаслідок більшої термодинамічної міцності зв'язків $Mn - Si$, ніж $Mn - C$, при збільшенні добавок

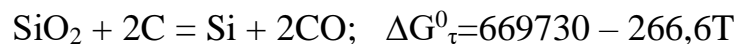
кремнію відбувається розрив менш міцних зв'язків Mn – C з виділенням вуглецю у вигляді вільного графіту або карбіду.

Крім того, фосфор практично не розчиняється в силіцидах [8]. Тому у висококремнистих структурних складових промислового силікомарганцю виявлена залежність зниження фосфору в порівнянні з високовуглецевими фазами.

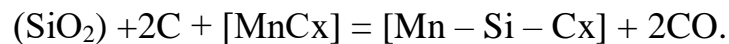
Закис марганцю, що утворюється у ванні печі, як продукт розвитку реакцій відновлення вищих оксидів марганцю, може бути відновлений до металу (карбіду) тільки твердим вуглецем по реакції:



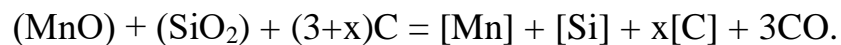
У зоні високих температур помітний розвиток одержує реакція відновлення кремнезему. Наявність металевого розплаву термодинамічно полегшує процес відновлення кремнію:



і утворення силікомарганцю, що може бути описане хімічною схемою



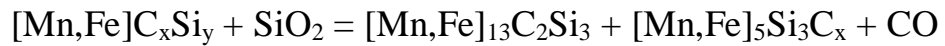
Теоретична температура початку протікання цієї реакції визначається вмістом кремнію в сплаві. У загальному виді процес одержання силікомарганцю можна представити сумарною реакцією



При аналізі відновних реакцій виплавки силікомарганцю з різним вмістом кремнію слід мати на увазі, що до 23,5 % кремнію рівноважною фазою із цими сплавами є графіт, тоді як при вмісті кремнію більш 23,5% – тільки карбід кремнію [9]. Якщо в локальних зонах ванни печі і створюються умови відновлення SiO_2 кварциту до карбіду кремнію, то в контакт з металевою фазою (розплавом силікомарганця марок CMn10 – CMn20) SiO_2 нерівноважний карбід кремнію руйнується.

Імовірно, що підвищення концентрації кремнію в сплаві досягається завдяки відновленню кремнію на границі розподілу фаз: оксидний насичений кремнеземом шлаковий розплав – вуглецевий відновник, а також внаслідок

взаємодії вуглецю, розчиненого в перших краплях сплаву, з SiO_2 за схемою:



Аналіз багатокомпонентної шлакової системи при виплавці силікомарганцю показує, що масовий вміст 46 – 48% SiO_2 у шлаках близький до насичення і є оптимальним.

Закристалізовані сплави складів, відповідних до промислових марок СМн10 – СМн20, містять різну кількість карбосиліциду та силікокарбїду (фази Новотного), що й визначає різний рівень концентрації вуглецю в силікомарганці відповідних марок. У висококремністому силікомарганці СМн26 основною структурною складовою є фаза Новотного, рівноважна концентрація вуглецю в якій при 23,5% кремнію становить 0,16%.

2.2 Технологічні особливості виробництва висококремністого силікомарганцю

Вимоги до хімічного складу силікомарганцю, по ДСТУ 3548-97 «Феросилікомарганець», представлено в таблиці 5.

Таблиця 5-Вимоги до хімічного складу силікомарганцю по ДСТУ 3548-97

Марка основи сплаву	Масова частка елемента, %					
	кремнію	марганцю не менш	вуглець	фосфору		сірка
				А	Б	
не більш						
МнС25	25-35	60,0	0,5	0,05	0,25	0,03
МнС22	20-25	65,0	1,0	0,1	0,35	0,03
МнС17	15-20	65,0	2,5	0,1	0,6	0,03
МнС12	10-15	65,0	3,5	0,2	0,6	0,03

Силікомарганець одержують різними способами з наступних видів сировини:

- бідних залізом і фосфором марганцевих концентратів із кварцитом і вуглецем у якості відновника;
- багатих кремнеземом марганцевих концентратів з вуглецем у якості

відновника;

- багатих кремнеземом оборотних марганцевих шлаків з вуглецем у якості відновника;

- вуглецевого феромарганцю та кварциту з вуглецем у якості відновника.

Перші три способи мало відрізняються один від іншого і їх можна об'єднати під поняттям «відновлення окислів марганцю при додаванні кварциту та вуглецю в якості відновника». Спосіб 4 у вітчизняній практиці не застосовується.

Висококремнистий силікомарганець застосовується в основному як передільний і тому повинен містити мінімальну кількість заліза, фосфору та вуглецю. Тому його виплавляють із використанням безфосфористого марганцевистого шлаку. Безфосфористий шлак застосовують у шматках розміром 25-80мм, кварцит – 25-80мм, коксик – 5-20мм, вапняк – 25-40мм. Шихту розраховують із умови розподілу елементів між продуктами плавки, наведеного в таблиці 6.

Таблиця 6 – Розподіл елементів між продуктами плавки висококремнистого силікомарганцю

Елемент	Переходить, %		В ульот, %
	У сплав	У шлаки	
Марганець	85	9	6
Кремній	57	38	5
Фосфор	56	34	10
Залізо	95	5	-

Основність шлаку приймають рівною 0,55 і приблизний розрахунковий склад шихти наступний: 100 кг безфосфористого шлаку, 31 кг кварциту, 42 кг коксика (сухого), 3 кг вапняку [10]. Кратність шлаку 0,8-1,0. Плавку ведуть безперервним процесом, із закритим колошником у печах потужністю 5 і 16,5 МВА. Робоча напруга на низькій стороні близько 150 В. Шихту завантажують по мірі її проплавлення, навколо електродів підтримують конуси висотою 100-150 мм.

Нормальна робота печі характеризується стійкою посадкою електродів із

глибиною занурення їх у шихту 900-1200 мм, рівномірним випуском з печі сплаву та шлаку, що містить не більш 6% марганцю. Надлишок відновника або робота на великому коксикі приводить до високої посадки електродів і заохолодженню поду печі, а нестача відновника викликає кипіння шлаку під електродами. При скупченні в печі великої кількості тугоплавкого шлаку необхідно додавати плавиковий шпат та уточнену навіску вапняку. Випуск сплаву роблять п'ять раз у зміну в сталевий ківш, футерований хромомагнезитом. Після випуску сплав витримують у ковші протягом 40-60 хв, що призводить до зменшення вмісту вуглецю у сплаві на 50-80 % у результаті спливання часток карбїду кремнію. Середній хімічний склад сплаву, %: С 0,04-0,08; Мп 63-67; Si 28-30; Fe 1,5-2,0; Р 0,03-0,04. Хімічний склад відвального шлаку, %: Мп 3,2-4,5; SiO₂ 43-47; CaO 22-30; Al₂O₃ 12-16; MgO 6-10; FeO 0,3-0,7.

В останні роки була виконана велика кількість досліджень по виробництву силікомарганцю з низькоякісних руд [11-13]. Різноманіття руд визначила і велика кількість технологічних способів: попередня виплавка багатого шлаку, підшихтовка багатих руд і шлаків, виключення із шихти кварциту або введення вапна, попереднє окусковування або випал концентратів, використання в якості відновника газового вугілля та деревних відходів, добір відповідного шлакового (а значить і температурного) режиму і т.п., які забезпечують одержання стандартного силікомарганцю.

Перспективне використання для виплавки силікомарганцю марганцевого агломерату, офлюсованого оксидом магнію та відходів виробництва електротермічного силуміну [14].

Дуже чистий по фосфору силікомарганець може бути отриманий з відвальних шлаків виробництва марганцевих сплавів. При виплавці в потужних печах товарного силікомарганцю з використанням марганцевих шлаків з підвищеною основністю збільшилася продуктивність печі на 3-5% і на 2-5% зріс витяг марганцю при незначному підвищенні витрати електроенергії [15]. Слід також зазначити що, використання рідких шлаків дозволяє суттєво

знизити витрату електроенергії – приблизно на 50%.

3 ОСОБЛИВОСТІ РОЗКИСЛЕННЯ СТАЛІ РІЗНИМИ ЕЛЕМЕНТАМИ РОЗКИСЛЮВАЧАМИ

3.1 Термодинаміка процесу розкислення

Основним завданням розкислення є зниження вмісту розчиненого в металі кисню до меж, при яких забезпечується одержання якісного злитка. Для рішення цього завдання в метал вводять елементи-розкислювачі, що утворюють при даних термодинамічних умовах (складі, температурі, тиску) окисли, більш міцні, ніж FeO, і нерозчинні в сталі. Для одержання спокійної сталі елемент-розкислювач повинен мати більшу спорідненість до кисню не тільки в порівнянні із залізом, але й у порівнянні з вуглецем, тому що необхідно попередити можливість розвитку реакції знеуглецьовування та утворення пухирців CO.

Взаємодія розкислювача R з киснем у металі можна записати у вигляді реакції



Константа рівноваги цієї реакції визначається по формулі

$$K = (a_{R_mO_n}) / ([a_R]^m [a_O]^n) = (a_{R_mO_n}) / ([R]^m f_R^m [O]^n f_O^n)$$

де a_R и a_O – активності розкислювача та кисню;

f_R и f_O – коефіцієнти активностей розкислювача та кисню;

$a_{R_mO_n}$ – активність оксиду, продукту розкислення.

Якщо в результаті розкислення утворюється чистий оксид у вигляді окремої фази, то його активність рівна 1. Тоді:

$$K^{\wedge} = 1/K = [R]^m f_R^m [O]^n f_O^n.$$

Отримана в такий спосіб константа рівноваги характеризує розкислювальну здатність елемента. Часто, зневажаючи коефіцієнтами активностей, її записують, виражаючи добутком концентрацій, а не активностей:

$$K^{\wedge}=[\%R]^m[\%O]^n$$

Найпростішим способом визначення константи рівноваги є введення розкислювача в розплавлене залізо, що містить кисень, і визначення концентрацій кисню та розкислювача в металі, охолоджену після деякої витримки в печі при заданій температурі. Але точність цього методу не велика, внаслідок труднощів визначення розчиненого в металі кисню та різному ступені видалення з металу кисню, зв'язаного в оксиди [16].

Якщо розкислювач, як звичайно в практиці сталеплавильного виробництва, додається у твердому стані, то для визначення загальної зміни вільної енергії повинна бути врахована і енергія плавлення.

При малому вмісті розчинення в рідкому залізі елементи утворюють розчини, близькі до ідеальних, і до них застосуємо закон Генрі, згідно з яким активність прямо пропорційна концентрації при будь-якому способі її вираження. Такий розчин утворює, зокрема, кремній при вмісті 0,02-0,03%. Але для деяких речовин, розчинних у рідкому залізі, закон Генрі застосовуємо і при значних концентраціях. Наприклад, цей закон слухний при будь-яких концентраціях марганцю в сталі [17].

Однак, у більшості випадків до розчину розкислювачів у залізі не застосуємо закон Генрі або тому, що сама бінарна система далека від ідеальної, або внаслідок значного впливу інших елементів. У цих випадках доводиться визначати коефіцієнти активності розчинених речовин.

Термодинамічна залежність вільної мольної енергії від активності речовин у розчині визначається рівнянням:

$$\Delta G^0=4,575T \lg(f_i * \% i).$$

Для визначення коефіцієнтів активності речовин у багатокомпонентних розчинах зручно користуватися методом К. Вагнера [18].

3.2 Розкислення марганцем

Марганець використовується в якості розкислювача при виробництві майже всіх киплячих і спокійних сталей. Це пояснюється особливостями його розкислювальної дії на метал, як самостійного, так і в комбінації з іншими розкислювачами, а також впливом на характер неметалевих включень.

Авторами [19] приводиться наступна температурна залежність константи рівноваги марганцю з киснем:

$$\text{Lg}K_{\text{Mn}} = (12760/T) - 5,68$$

Як видно з наведеного рівняння, розкислювальна здатність марганцю підвищується зі зниженням температури. Тому при охолодженні сталі до температури кристалізації марганець може розкисляти метал.

Результати визначення розкислювальної здатності марганцю, отримані різними дослідниками, наведені на рисунку 2. Порівняння цих результатів показує, що, незважаючи на відмінність застосованих методів, отримані досить близькі значення рівноважних концентрацій кисню й марганцю.

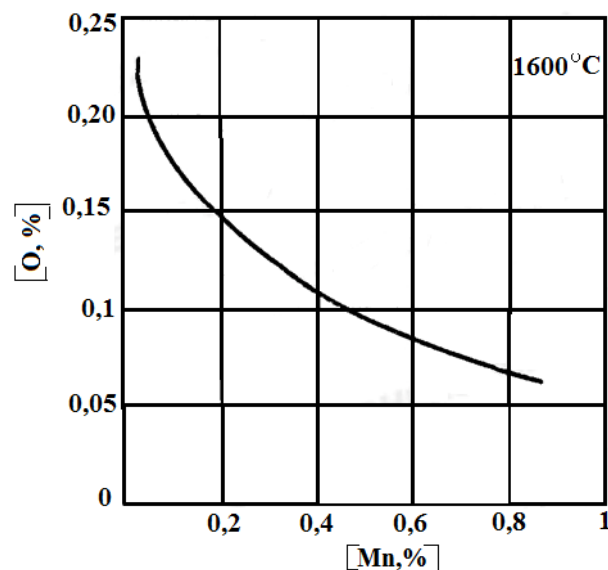


Рисунок 2 – Розкислювальна здатність марганцю

Зіставлення даних, наведених на рисунку 2, з окисленістю металу під час його кипіння в кисневих конвертерах, мартенівських і електродугових печах показує, що вміст кисню в сталі нижче рівноважного з марганцем при звичайному його вмісті у металі (до 0,5-0,6% після присадки феромарганцю). Отже, у процесі плавки сам марганець не може розкислювати сталь.

Автори [20] виявили вплив марганцю на окисленість металу при вмісті вуглецю до 0,18%. Для вивчення розкислювальної дії марганцю в присутності вуглецю автори [21] провели в лабораторних умовах спеціальні досліді з безпосереднім визначенням активності кисню в розплаві методом е.д.с. [22] при зміні вмісту марганцю (0,03-1,5%) і вуглецю (0,01-0,55%). Досліді показали, що при концентрації вуглецю до 0,07% марганець значно впливає на окисленість металу; з підвищенням його вмісту активність кисню зменшується $a_0=0,0265-0,025 [\%Mn]$. При вмісті 0,07-0,16% С такий вплив проявляється в незначному ступені, а при вмісті 0,21% С і більш воно взагалі відсутнє.

3.3 Розкислення кремнієм

Кремній застосовують у якості розкислювача при виробництві спокійної сталі, що обумовлене його високою розкислювальною здатністю та сприятливим впливом на характер неметалевих включень. Кремній не застосовують для розкислення лише при необхідності одержати сталь із підвищеними пластичними властивостями для глибокої витяжки, тому що він підвищує границю текучості.

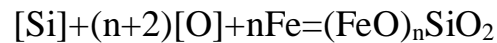
У роботі [23] для умов кислого тигля дана наступна температурна залежність константи рівноваги кремнію з киснем

$$\text{LgK}_{\text{Si}}=(-32000/T)+12,29$$

Для умов розкислення заліза кремнієм в основному тиглі отримане рівняння [24]

$$\text{LgK}_{\text{Si}}=(-31000/T)+12,15$$

У роботах [25-26] показано, що залежно від концентрації кисню у ванні той самий розкислювач може давати різні продукти розкислення, що в загальному виді при розкисленні кремнієм можна записати таким рівнянням:



і при утворенні, наприклад, включень фаялітного класу кожний атом кремнію виводить із розчину кількість атомів кисню в 4 рази більше. При більш високих концентраціях кремнію на один його атом доводиться вже тільки два атоми кисню, а при ще більших присадках кремнію продуктом розкислення може бути окисел кремнію. Таким чином, для правильного вивчення процесу розкислення заліза кремнієм необхідно враховувати окисленість ванни, кількість і рід розкислювача.

Багато авторів при визначенні константи рівноваги розкислення кремнієм приймали, що продуктом розкислення є кремнезем. У дійсності це не завжди так. Автор [16] показав, що при розкисленні можуть утворюватися різні продукти залежно від вмісту кисню та розкислювача в металі. При надлишку кисню при розкисленні утворюються неметалеві включення типу $n\text{R}_x\text{O}_y \cdot m\text{FeO}$ зі стехіометричним або змінним вмістом закису заліза. Це може вплинути на термодинамічні умови протікання процесу та змінити константу рівноваги реакції розкислення.

При розкисленні сталі кремнієм поряд із твердим кремнеземом утворюються силікати заліза, глобулярна форма яких свідчить про те, що вони були в рідкому стані. Кількість таких включень стосовно їхньої загальної маси збільшується зі зниженням вуглецю в металі, тобто з підвищенням вмісту кисню. При розкисленні в сталі в печі або ковші виникають концентраційні умови, при яких термодинамічно можливе утворення як SiO_2 , так і включень $n\text{FeO} \cdot m\text{SiO}_2$ змінного складу, включаючи і Fe_2SiO_4 . Це є наслідком значного перенасичення (у порівнянні з рівноважним) металу кремнієм у місці присадки

розкислювача і нестачею його у віддалених об'ємах, куди він поступово переходить у результаті масопереносу або навіть молекулярної дифузії.

3.4 Вплив марганцю на розкислювальну здатність кремнію

Спільне введення марганцю та кремнію забезпечує більш повне розкислення й, головне, утворення продуктів розкислення, що більш повно видаляються зі сталі й меншою мірою, що погіршують її властивості.

Марганець має слабку розкислювальну здатність та при вмісті кисню, що одержують при введенні в сталь кремнію, сам по собі не може розкислювати метал. Однак, деякими дослідниками [27] установлений вплив марганцю на розкислювальну здатність кремнію. Нижче наведені рівноважні із кремнієм концентрації кисню в металі без марганцю та при 0,4% марганцю:

[Si], %	0,1	0,2	0,3
[O] _{рівн, 0%Mn}	0,017	0,011	0,0095
[O] _{рівн, 0,4%Mn}	0,012	0,0095	0,0085

Вплив марганцю на розкислювальну здатність кремнію можна пояснити утворенням складних продуктів розкислення, що містять MnO. При цьому не тільки зменшується активність у них оксидів розкислювачів, але й збільшується кількість кисню, що зв'язується.

4 ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНИХ СПОСОБІВ ОКУСКОВУВАННЯ МАРГАНЦЕВОЇ СИРОВИНИ

На цей час відомі різні способи підготовки та окускокування шихтових матеріалів перед рудовідновною плавкою: агломерація, окатування та брикетування. Вибір способу окускокування в першу чергу визначається властивостями вихідних матеріалів, технологічним процесом плавки і якістю готової продукції.

4.1 Агломерація

Агломерація застосовується переважно для окускокування грубозернистих марганцевих концентратів.

На Україні агломерат з марганцевих концентратів роблять на Богданівській аглофабриці Орджонікідзевського ЗГКа та на аглофабриці НЗФ.

Аглофабрика НЗФ обладнана чотирма агломераційними машинами типу АКМ-3-100. Основні технологічні характеристики цих агломашин:

Робоча площа спікання, м ²	115
Довжина робочої поверхні, м	46
Ширина робочої поверхні, м	2,5
Швидкість руху візків, м/хв	1-2,5
Максимальна товщина шару, що спікається, мм	500
Середня продуктивність машин, т/год	100
Розрядження у вакуум-камерах, кПа	11,76
Площа запалювання газового горна, м ²	10
Кількість турбулентних пальників, шт	8

Питома продуктивність агломашини становить 0,8-0,9 т/(м²год). На 1 т агломерату витрачається близько 1200 кг марганцевої сировини, 95-105 кг коксу, 16-18 м³ природного газу та 90 кВт*год електроенергії.

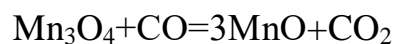
Незважаючи на явну технологічну простоту спікання марганцевого агломерату, досить висока якість і задовільні техніко-економічні показники можуть бути досягнуті за умови вибору та дотримання оптимальних параметрів процесу агломерації.

Фізико-хімічна сторона процесу агломерації марганцевих руд вивчена порівняно мало. Як і при спіканні залізних руд, при одержанні марганцевого агломерату відбувається дегідратація, дисоціація оксидів і карбонатів, взаємодія в складних оксидних системах [28].

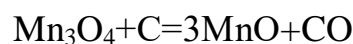
Піролюзит MnO₂, що міститься в рудних мінералах, дисоціює при нагріванні за схемою MnO₂-Mn₂O₃-Mn₃O₄. Хімічні перетворення у вищевказаному ланцюзі відбуваються за рахунок взаємодії вищих оксидів марганцю із СО. Псиломелан перетворюється в гаусманит через стадію втрати H₂O за схемою:



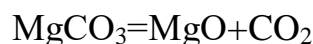
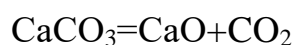
Утворення у складі агломерату вільного манганозита (MnO) по реакції:



утруднене через необхідність забезпечення в газі високої концентрації СО. В умовах агломерації оксиди марганцю можуть відновлюватися так само твердим вуглецем по реакції:



Дисоціація карбонатів кальцію та магнію протікає по реакції з високим споживанням тепла:



Наявність кремнезему в марганцевих концентратах призводить до переводу частини Mn₃O₄ у силікати марганцю.

Слід мати на увазі, що шихта повинна містити компоненти, які б стабілізували в процесі агломерації мінеральні фази і тим самим виключали або зменшували фазові перетворення та руйнування агломерату.

До негативних особливостей процесу агломерації слід віднести підвищені безповоротні втрати, низьку культуру виробництва і швидке зношування дорогого встаткування.

4.2 Окатування

Окатування найбільш доцільно застосовувати для окусковування тонкодисперсних матеріалів, щоб вміст фракції $-0,05\text{мм}$ становив не менш 50%.

Випалювальний метод одержання окатишів передбачає сушіння при $120-150^{\circ}\text{C}$ и їх випал при $1150-1220^{\circ}\text{C}$. При цьому утворюється рідка фаза, що цементує компоненти окатиша. Опір роздавлюванню становить $39,2-78,4\text{ Н}$ на окатиш. У наш час розроблений безвипалювальний метод одержання окатишів із флотаційних концентратів, при якому зміцнення окатишів діаметром $12-15\text{мм}$ досягається низькотемпературним сушінням [29].

Інститутом металургії ім. О.О. Байкова проведені дослідження по розробці технології виготовлення рудовугільних марганцевих окатишів [30]. Марганцевий концентрат, газове вугілля (10%) і коксик попередньо сушили до вологості 2% при $120-150^{\circ}\text{C}$. Потім шихтові матеріали піддавали помолу в кульовому млині та окатували з використанням зв'язування (водяного розчину сульфітно-спиртової барди). Шихту окомковували на грануляторі з діаметром чаші 1000 мм . Як рудні, так і рудовугільні окатиші зміцнювали сушінням при $120-150^{\circ}\text{C}$.

Промисловий досвід окатування марганцеворудної сировини має ряд закордонних фірм, що виплавляють марганцеві феросплави. На заводі «Касима» (Японія) для виплавки феромарганцю в печі потужністю 40 МВА марганцевий концентрат окусковують на окомкователі продуктивністю 110 т/год , а потім обпалюють в обертовій печі діаметром $3,5\text{ м}$ і довжиною 75 м .

4.3 Брикетування

Останнім часом найбільш широке поширення для підготовки дрібнозернистих і тонкоподрібнених марганцеворудних матеріалів перед плавкою одержав метод брикетування, який дозволяє поряд з окомковуванням сировини вносити необхідну кількість вуглецю.

Для ущільнення готової брикетної шихти застосовуються, в основному, вальцьові преса різної продуктивності (від 3 до 100 т/год), у яких розвивається тиск пресування в межах 200-500 кгс/см². У результаті такого зусилля відбувається стиск і зміцнення пухкої брикетної шихти в щільні однакової форми та маси брикети. Пресування в технологічному процесі брикетування займає основне місце. Здійснюється воно на вальцьових пресах безупинно в просторі між обертовими валками, на циліндричній поверхні яких насаджені знімні бандажі з вифрезерованими на них гніздами у вигляді симетричних напівформ брикетів. Брикетна шихта подається зверху в простір між валками, заповнюючи гнізда, які при обертанні валків зближаються між собою, обжимають шихту, надаючи їй форму брикетів. За лінією центрів гнізда валки розходяться і брикети під дією пружного розширення та сили ваги виходять із них. Для повного і рівномірного заповнення гнізд шихтою, а також зменшення впливу сил тертя о бічні стінки, що гальмують її рух на валки, шихта подається з деяким підпором, який створюється за рахунок заповнення нею чаші живильника на $\frac{3}{4}$ висоти та проштовхування в завантажувальний отвір лопатами мішалки.

Ефект рівномірного живлення валків можна підвищити застосуванням завантажувальних пристроїв особливої конструкції або механічних живильників – підпресовщиків. Дуже важливою умовою стійкої роботи пресів є постійне завантаження шихтою валків по всій ширині, що забезпечує одержання однакових по величині брикетів і рівномірне зношування поверхні бандажів. Якщо ці умови подачі живлення не виконується, брикети із крайніх гнізд по ширині бандажу мають знижені вагу і міцність. Зношування бандажів у

цьому випадку більш інтенсивне у середній частині, тоді як крайні ділянки зношуються менше.

Внаслідок нерівномірного зношування бандажів стає неможливим підтримка необхідного постійного мінімального зазору між валками (до 1-2 мм). Це, у свою чергу, викликає просипання і видавлювання брикетної шихти, що значно зменшує продуктивність преса та тиск пресування, викликаючи падіння міцності брикетів.

Нижче наведені технічні характеристики брикетного агрегату типу БАКС – 1 [31]:

Продуктивність, т/год	25
Діаметр бандажа, мм	1000
Ширина бандажа, мм	290
Швидкість обертання валків, об/хв	10,5
Потужність електродвигуна, кВт	55
Швидкість обертання вала змішувача, об/хв	19,6
Основні габаритні розміри, мм:	
Довжина	9100
Ширина	4080
Висота	7280
Вага, кг	17000

У вітчизняній практиці відомі способи виплавки марганцевих феросплавів з використанням брикетованих марганцевих концентратів і брикетів – моношихти, яка містить усі необхідні компоненти для одержання, наприклад, силікомарганцю вуглетермічним методом.

Є позитивний досвід виплавки силікомарганцю на сирих брикетах [32]. Брикети виготовляли (у дужках – навішення компонентів у кілограмах на колошу) з марганцевих концентратів крупністю 0-3 мм (150), річкового піску (25), вугілля (50) і зв'язування, що представляє собою суміш бітуму БІ-111 і мазуту в співвідношенні 1:1 (9) і с.с.б. (13,5). При порівняльних плавках на печі

потужністю 1,2 МВА використання марганцю при роботі на брикетах було на 7% вище, ніж при роботі на рудних концентратах, і на 10% вище, ніж при роботі на агломераті.

Дослідження особливостей відновлення кремнію із брикетованих разом з вугіллям марганцевих силікатних шлаків показало [33], що воно визначається двома процесами, що одночасно протікають: шлакоутворення знижує ступінь відновлення, а утворення металевого марганцю стимулює процес і підвищує відновлюваність кремнезему. Вирішальний вплив на ступінь відновлення кремнію виявляє основність шлаку, виражена відношенням $(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{MnO})/\text{SiO}_2$. При використанні брикетованих шлаків обмежується процес шлакоутворення.

Враховуючи позитивні сторони брикетування, як способу окусковування, у даній роботі підготовку шлаку перед плавкою здійснювали методом брикетування з відновником – газовим вугіллям. Брикетування марганцевих шлаків з газовим вугіллям сприяє найбільш повному відновленню марганцю та кремнію [11], внаслідок тісного та розгалуженого контакту між окислами і відновником і зменшенню процесу розшарування шихти на розплав і відновник за рахунок підвищеної термічної стійкості брикетів і більш високої температури ліквідує вихідної сировини, якою є шлаки.

5 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ БРИКЕТУВАННЯ ВІДВАЛЬНИХ ШЛАКІВ СИЛІКОМАРГАНЦЮ З ГАЗОВИМ ВУГІЛЛЯМ

5.1 Лабораторні дослідження з визначення оптимальних параметрів брикетування

У даному розділі наведені результати лабораторних досліджень по вивченню впливу кількості зв'язуючого, вологості шихти, частки відновника – газового вугілля та питомого тиску пресування на механічні характеристики брикетів з відвального шлаку силікомарганцю. Хімічний склад шихтових матеріалів для брикетування наведено в таблиці 7.

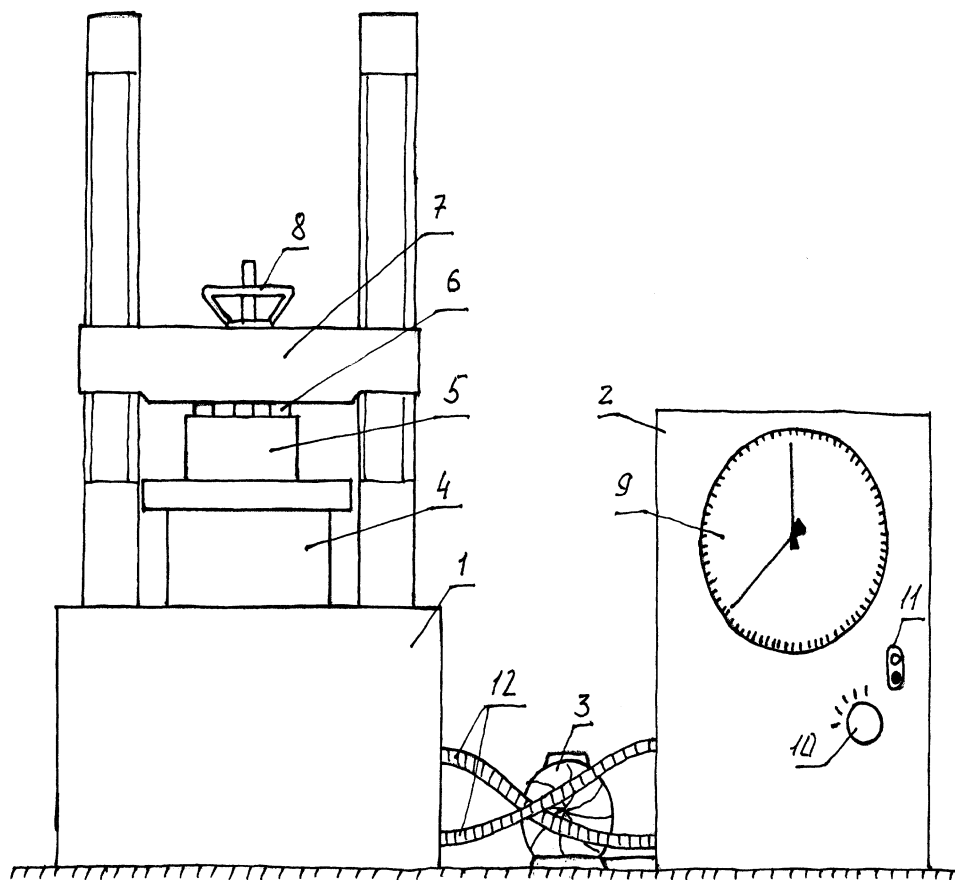
Таблиця 7 – Хімічний склад шихтових матеріалів для брикетування

Матеріал	Вміст елементів, %						
	Mn _{заг}	SiO ₂	Fe _{заг}	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P
Відвальний шлак силікомарганцю	24,0	48,2	4,5	7,4	7,9	3,6	0,07
Зола газового вугілля	-	51,6	8,3	26,7	2,8	1,4	0,1
Тех. аналіз газового вугілля	зола 4,1; вуглець 63; летючі 32,5						

Шихту перед брикетуванням попередньо ретельно перемішували та нагрівали до температури 60-70 °С. Підігрів шихти робили з метою поліпшення якості розподілу зв'язуючого по всьому об'єму. Потім у підігріту шихту дозували задану кількість зв'язуючого також підігрітого до температури 50-60 °С и після ретельного перемішування брикетували. Брикети одержували циліндричної форми діаметром 25мм при відношенні висоти до діаметра (h/d) рівному 0,5.

Операцію брикетування проводили на вертикальному гідравлічному пресі ПСУ-10, схема якого представлено на рисунку 3. Прес складається з безпосередньо гідравлічного преса (1) і блоку керування пресом (2). Блок керування пресом містить у собі наступні елементи: прилад для контролю

тиску пресування (9), масляний клапан (10) за допомогою якого регулюється подача масла в гідравлічний прес, вимикач масляного насоса (11).



- 1 – гідравлічний вертикальний прес; 2 – блок керування пресом;
 3- електродвигун ($W=1,5$ кВт) для привода масляного насоса;
 4 – гідравлічний циліндр; 5 – матриця прес-форми; 6 – металеві пальці;
 7 – рухлива траверса; 8 – механізм переміщення траверси;
 9 – прилад для контролю тиску пресування; 10 – масляний клапан;
 11 – вимикач масляного насоса.

Рисунок 3 – Гідравлічний вертикальний прес ПСУ-10

Так само усередині блоку керування перебуває масляний насос. Основними елементами гідравлічного пресу є: гідравлічний циліндр (4), підняття якого і викликає пресування шихти в матриці прес-формі (5), рухлива траверса (7) із гвинтовим механізмом переміщення (8), переміщення якої

відбувається уздовж двох вертикальних стійок преса. Процес ущільнення шихти в гніздах матриці прес-форми здійснюється за допомогою спеціальних металевих пальців (6). Загальна площа гнізд матриці прес-форми становить 84 см².

Механічні характеристики вологих (після брикетування) і сухих ($t_{\text{суш}}=120^{\circ}\text{C}$) брикетів визначали методом роздавлювання, скидання з висоти двох метрів на металеву плиту та шляхом випробування на одночасну дію стирання та удару в барабані з поличками.

Для визначення оптимальної кількості зв'язуючого була проведена серія дослідів, у яких до однакової кількості сухої шихти (1кг) додавали різну кількість сульфітно-спиртової барди (с.с.б.). Зусилля пресування змінювалося в межах 150-450 кг/см². Результати дослідів наведено в таблицях 8-10.

Таблиця 8 – Результати дослідів по визначенню оптимальної кількості зв'язуючого (с.с.б.)

№ дослід	Маса зв'язуючого, гр	Частка зв'язуючого, % мас	Міцність сирих брикетів на роздавлювання, кг/см ²	Міцність сухих брикетів на роздавлювання, кг/см ²	Кількість скидань сухих брикетів з висоти 2м до руйнування	Вихід фракції менш 5мм після 100 оборотів у барабані, %
1	50	5,0	25	56	7	27
2	75	7,5	60	98	14	10
2	120	12,0	38	107	12	11

У результаті проведених досліджень встановлено, що при вмісті с.с.б. (щільність 1,25 г/см³) рівному 7,5%_{мас} від ваги сухої шихти вологі брикети мають максимальну міцність на роздавлювання 60 кг/см². При наступному збільшенні вмісту с.с.б. до 12%_{мас} міцність на роздавлювання сирих брикетів знижується до 38 кг/см², а сухих – збільшується незначно (з 98 кг/см² для 7,5%_{мас} с.с.б. до 107 кг/см² для 12%_{мас} с.с.б.). Крім того, брикети виготовлені по другому варіанту (7,5%_{мас} с.с.б.) мають трохи кращі характеристики при випробуваннях на скидання й на одночасний вплив удару й стирання.

Наведений вплив кількості сульфитно-спиртової барди на механічну міцність брикетів пояснюється умовами змочування (обволікання) часток у брикеті. При недостатній кількості зв'язуючого поверхня часток шихти змочується недостатньо повно, а при надлишку – утворюється стовщена плівка зі зв'язуючого, внаслідок чого вологі й сухі брикети витримують менше руйнівне навантаження, що підтверджується й літературними даними [34].

Вихідна брикетна шихта (суміш відвального шлаку силікомарганцю та газового вугілля) має природню вологість 6,5%. Тому є доцільним розглянути вплив вологості вихідних матеріалів на процес брикетування. Для цієї мети було підготовлено п'ять однакових навішень брикетної шихти масою по 1кг. Перше навішення не сушили, а інші чотири помістили в сушильну шафу й сушили при температурі 120 °С протягом різних проміжків часу. Друге навішення сушили протягом 15хв. і одержали вологість шихти 5,1%. Третє навішення сушили 25хв. При цьому вологість шихти після сушіння склала 4,3%. Четверте навішення сушили 40хв, після чого вологість шихти склала 3,4%. Останнє навішення сушили протягом години в результаті чого залишкова вологість шихти склала 2%. Після сушіння до кожного навішення додавали 7,5%_{мас} зв'язуючого (с.с.б.) і пресували (зусилля пресування – 200кг/см²). Потім за вищевказаною схемою проводили випробування брикетів на міцність. Результати досліджень представлено в таблиці 9.

Таблиця 9 – Результати дослідів по визначенню оптимального значення вологості вихідної брикетної шихти.

№ досліду	Вологість брикетної шихти %	Міцність сирих брикетів на роздавлювання кг/см ²	Міцність сухих брикетів на роздавлювання, кг/см ²	Кількість скидань сухих брикетів	Вихід фракції 5мм після 100 об. у барабані, %
1	6,5	29	68	5	21
2	5,1	31	74	7	17
3	4,3	45	82	9	14
4	3,4	50	90	11	10
5	2,0	65	120	19	10

Як видно з даних таблиці 9, зниження вологості вихідних шихтових матеріалів до 2,0% приводить до збільшення міцності брикетів (у порівнянні із сухою шихтою) на роздавлювання: вологих до 65кг/см², висушений до 120кг/см². При вмісті води в шихті більш 3,4% і вище, міцнісні характеристики брикетів знижуються.

Вивчення впливу тиску пресування на механічну міцність брикетів проводилося в інтервалі тисків 150 – 450 кг/см². Для даних досліджень було підготовлено сім однакових навішень шихти. Кількість зв'язуючого та вологості шихти залишалися постійними у всіх навішеннях. Випробування брикетів на міцність брикетів проводилося за вищеописаною схемою. Результати досліджень представлено в таблиці 10.

Таблиця 10 – Результати дослідів по вивченню впливу величини тиску пресування на механічну міцність брикетів

№ досліду	Тиск пресування, кг/см ²	Міцність сирих брикетів на роздавлювання, кг/см ²	Міцність сухих брикетів на роздавлювання, кг/см ²	Кількість скидань сухих брикетів з висоти 2м до руйнування	Вихід фракції менш 5мм після 100 об в барабані з полочками, %
1	150	57	100	15	12
2	200	65	120	19	10
3	250	95	170	23	8
4	300	100	175	23	9
5	350	100	180	25	7
6	400	105	180	24	7
7	450	100	190	25	8

Як видно з даних, наведених у таблиці 10, значний ріст міцностних характеристик брикетів спостерігається при збільшенні тиску пресування до 250 кг/см². Підвищення тиску пресування не призводить до істотного росту механічної міцності брикетів і тому подальше збільшення тиску пресування можна вважати не доцільним.

У якості відновника використовувалося газове вугілля. Розрахунки витрати шихтових матеріалів на виплавку висококремнистого силікомарганцю

з використанням відвального шлаку силікомарганцю та газового вугілля наведено у додатку А. За результатами розрахунків брикети повинні мати наступна склад, %:

Відвальний шлак силікомарганцю	– 80
Газове вугілля	– 20

Для визначення впливу такої кількості газового вугілля на механічну міцність брикетів був проведений експеримент. Кількість зв'язуючого (7,5%), вологість шихти (2%) і тиск пресування (250 кг/см²) залишалися незмінними, тільки в другому варіанті до шихти додали 20% газового вугілля. Результати експерименту представлено в таблиці 11.

Таблиця 11 – Результати дослідів по вивченню впливу добавки 20% газового вугілля на механічну міцність брикетів

Кількість газового вугілля, %	Міцність сирих брикетів на роздавлювання, кг/см ²	Міцність сухих брикетів на роздавлювання, кг/см ²	Кількість скидань сухих брикетів з висоти 2м до руйнування	Вихід фракції менш 5мм після 100 об. в барабані з полочками, %
0	95	170	23	8
20	93	170	21	9

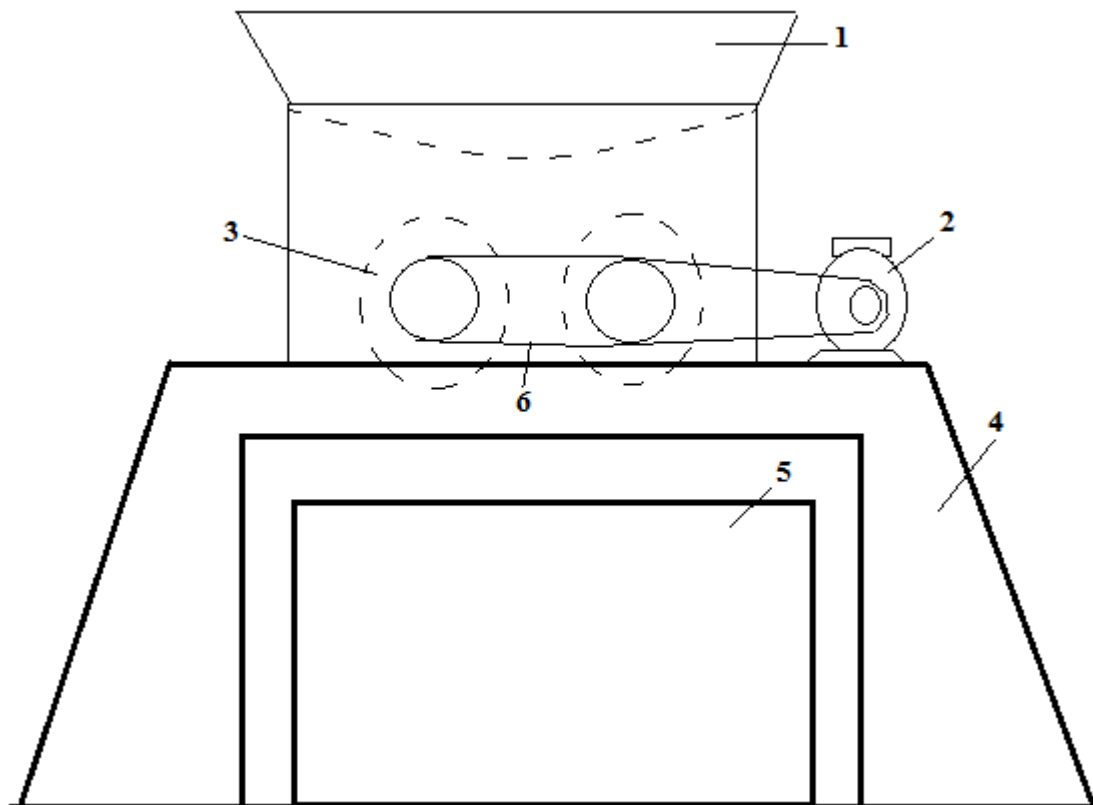
Дані таблиці 11 показують, що добавка 20% газового вугілля не виявляє істотного впливу на механічну міцність брикетів з відвального шлаку силікомарганцю.

Таким чином, при розрахунковому співвідношенні шлаку силікомарганцю та відновника в брикеті (4:1) можна прийняти за оптимальні наступні значення параметрів брикетування:

Вихідна вологість шихти	2%
Кількість зв'язуючого (с.с.б., $\rho=1,25$ г/см ³)	7,5%
Тиск пресування	250 кг/см ²

5.2 Виготовлення дослідної партії брикетів на лабораторному двохвалковому брикетпресі

Для відпрацювання технології брикетування й для одержання дослідної партії брикетів, які надалі будуть використовуватися при розробці технології виплавки висококремнистого силікомарганцю, були проведені роботи із брикетування на лабораторному двохвалковому брикетпресі, схема якого представлено на рисунку 4.



1 – прийомна лійка; 2 – електродвигун ($W=1$ кВт) для привода робочих валків;
3 – робочі валки; 4 – станина; 5 – прийомний бункер; 6 – пасова передача

Рисунок 4 – Лабораторний двохвалковий брикетпрес

Основні технічні характеристики лабораторного двохвалкового брикетпресу:

Вид брикету	пельменеобразний
Об'єм брикету, см^3	3
Продуктивність, кг/год	до 200

Потужність двигуна, кВт	1,0
Діаметр валків, мм	300
Габаритні розміри, мм	1200*500*1000
Швидкість обертання валків, об/хв	22
Тиск пресування, кг/см ²	250

Для виготовлення дослідної партії брикетів було взято вісім кілограм відвального шлаку силікомарганцю та два кілограми газового вугілля. Попередньо всі шихтові матеріали були просушені в сушильній шафі до одержання вологості 2% і ретельно перемішані. Потім брикетна шихта була змішана зі зв'язуючим – 750г с.с.б. зі щільністю 1,25 г/см³.

При брикетуванні вихідної шихти залипання гнізд на валках брикетпресу не спостерігалось. Брикети виходили досить міцними та при падінні в прийомний бункер не руйнувалися, вихід некондиційного дріб'язку склав 3%.

Слід також зазначити, що отримані брикети після природнього сушіння протягом трьох діб не уступали в механічній міцності брикетам висушеним при 120⁰С.

Таким чином, у лабораторних умовах була розроблена та успішно пройшла випробування технологія брикетування відвальних шлаків силікомарганцю з газовим вугіллям.

6 ДОСЛІДЖЕННЯ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ВИСОКОКРЕМНИСТОГО СИЛІКОМАРГАНЦЮ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ШЛАКО-ВУГІЛЬНИХ БРИКЕТІВ

6.1. Фізико-хімічна оцінка процесів відновлення марганцю та кремнію з відвальних шлаків силікомарганцю

Відвальні шлаки силікомарганцю в першому наближенні можна віднести до потрійної системи MnO-CaO-SiO_2 , тому що сумарний вміст цих окислів – 90-95%. Термодинамічним аналізом переважності утворення сполук встановлено [35], що при відношенні $(\text{MnO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2 < 1$ у системі з'являється вільний кремнезем і комплексні силікати типу бустамита $(\text{Ca},\text{Mn})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$. У потрійній системі MnO-CaO-SiO_2 , залежно від співвідношення MnO і CaO , вільний кремнезем може виділятися у випадку вмісту SiO_2 вище 45,8 – 51,7% (саме стільки його є у відвальних шлаках силікомарганцю). Наявність вільного кремнезему полегшує відновлення SiO_2 . Крім того, згідно з діаграмою стану MnO-SiO_2 представленої на рисунку 5, родоніт при температурі вище 1291°C розкладається й за рахунок переважно відновлення марганцю з'являється додаткова кількість вільного кремнезему.

Розрахункові дані підтверджені петрографічними дослідженнями марганцевих шлаків [36]. Шлаки силікомарганцю при відношенні $(\text{MnO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2 < 1$ практично повністю складаються із силікатів типу бустамита, представлених великими пір'ястими утвореннями, видимими тільки в поляризованому світлі, проміжки між якими заповнені силікатним склом марганцево-кальцієвого зв'язуючого. Повсюдно спостерігається вільний кремнезем у вигляді кристобалита. Зі шлаків силікомарганцю при відношенні $(\text{MnO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2 = 1$ вільний кремнезем не виділяється, шлак в цьому випадку складається із силікату типу бустамита $(\text{Ca},\text{Mn})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, скла та незначної кількості світлих включень, які раніше приймалися за манганозит.

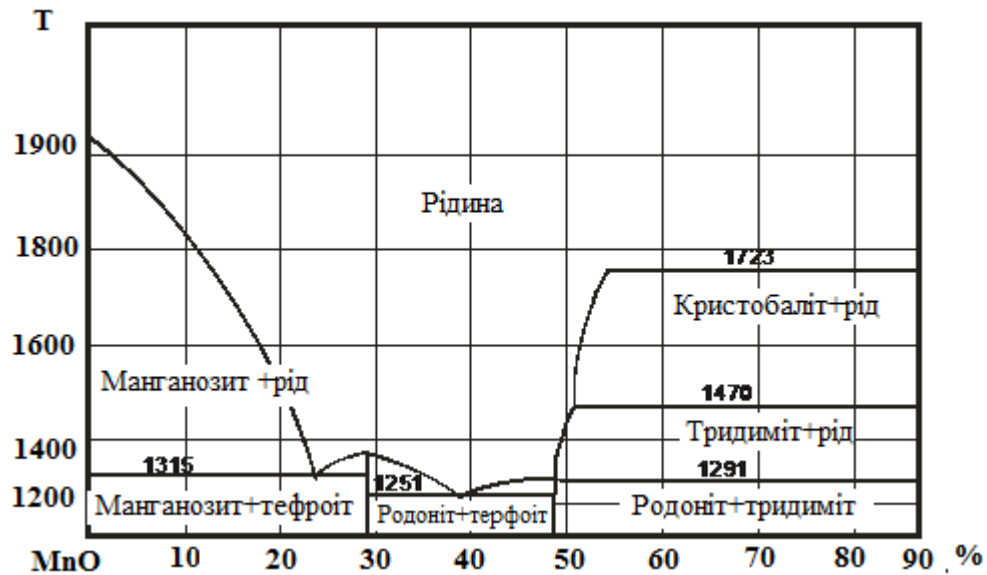


Рисунок 5 – Діаграма стану системи MnO-SiO₂

Однак згідно з термодинамічними розрахунками, при відношенні $(\text{MnO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2 \leq 1$ манганозит як самостійна фаза не виділяється. Дослідження шлаків за допомогою рентгенівського мікроаналізатора MS-46 встановлено, що світлі включення являють собою сполуки марганцю із сіркою та відповідно до розрахунків відповідають сульфїду марганцю MnS.

На підставі термодинамічного аналізу ймовірності утворення сполук залежно від складу системи MnO-CaO-SiO₂ і петрографічного дослідження реальних марганцевих шлаків можна зробити висновки, що відновлення окислів марганцю походить із розплаву, а кремнезему – із чистого окислу при подальшому розчиненні кремнію, що утворюється у марганці. Таким чином, теоретичний опис процесу відновлення марганцю та кремнію з висококремнеземистої марганцевої сировини, якою є відвальний шлак силікомарганцю, зводиться в основному до визначення активності кремнію в металі. Згідно з даними, наведеними в роботі [37], активність MnO (рисунок 6), що відповідають по складу відвальним шлакам силікомарганцю при вмісті SiO₂ більш половини мольних часток, залишається постійними за рахунок виділення вільного кремнезему з розплаву. Тому наявність у системі вільного кремнезему не виявляє негативного впливу на відновлення марганцю.

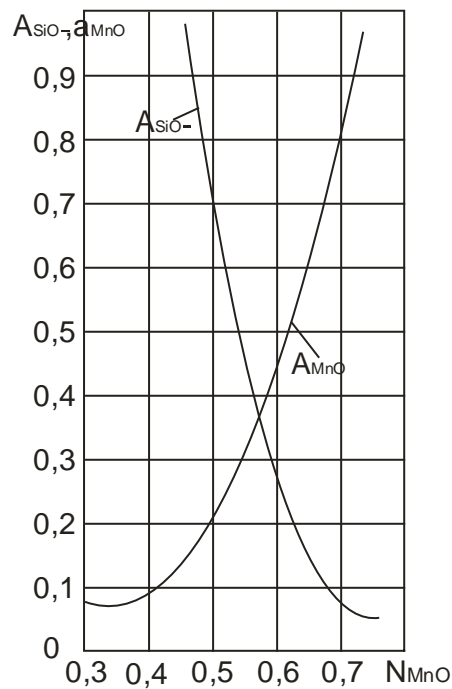
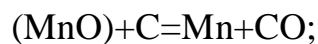
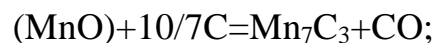


Рисунок 6 – Залежність активності MnO (a_{MnO}) и SiO₂ (a_{SiO_2}) від мольної доли MnO (N_{MnO})

Згідно із прийнятою схемою відновлення з урахуванням нових термодинамічних даних одержуємо:



$$\Delta G = 65634 - 39,208T - 4,5751 \lg a_{\text{MnO}} \quad (1)$$



$$\Delta G = 68362 - 44,718T - 4,5751 \lg a_{\text{MnO}} \quad (2)$$

Залежність температури початку відновлення оксиду марганцю від складу розплаву показано на рисунку 7.

Активність кремнію можна визначити на основі теорії регулярних розчинів розрахунковим шляхом з урахуванням парціальної теплоти змішування марганцю й кремнію [38]. По даним [39-40] температура початку відновлення кремнезему рівноважного із силікомарганцем, що містять 14; 17 і 20% кремнію становить відповідно 1475; 1497 і 1509⁰C.

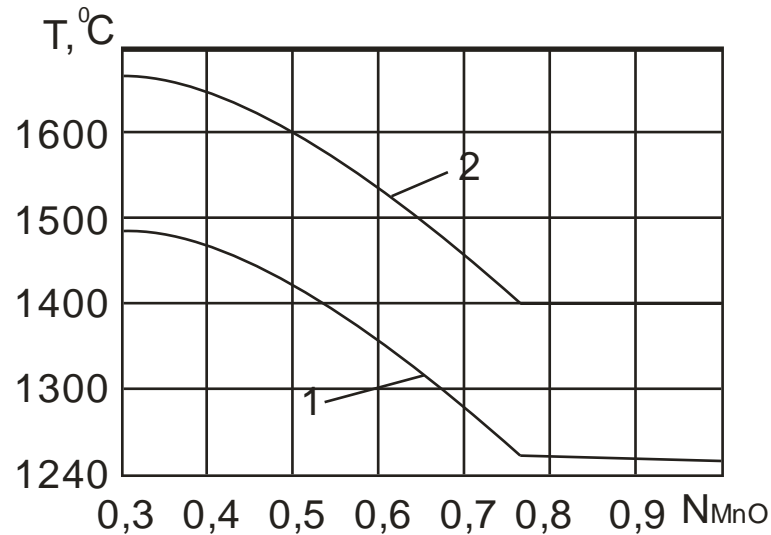
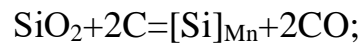


Рисунок 7 – Залежність температури початку відновлення манганозита до Mn_7C_3 (1) і до Mn (2) від мольної частки MnO у шлаці

На рисунку 8 дана залежність температури початку відновлення кремнезему від складу силікомарганцю, визначена по рівнянню



$$\Delta G = 176408 - 92,59T + 4,5751lg_{Si} \quad (3)$$

і взятим по даним [41].

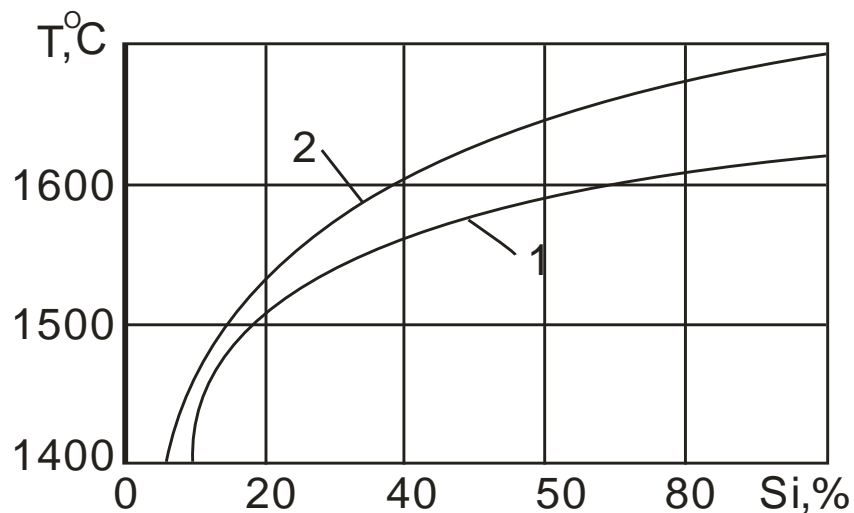


Рисунок 8 – Залежність температури початку відновлення кремнезему від вмісту кремнію в силікомарганці

У такий спосіб можна відзначити, що відновлення марганцю з висококремнеземистої марганцевої сировини супроводжується відновленням кремнезему при більш низьких температурах у порівнянні з відновленням із чистих окислів.

Для найбільш повного відновлення марганцю та кремнію з легкоплавкої марганцевої сировини необхідно забезпечити тісний контакт між відновником і окислом, і підвищення температури плавлення вихідних шлаків. Це можна забезпечити шляхом спільного окискування тонкодисперсної рудної сировини з відновником і зміною хімічного складу вихідного шлаку з урахуванням створення найбільш сприятливих умов для спільного відновлення марганцю та кремнію.

Аналіз діаграми стану системи $\text{MnO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (рисунок 9) показує, що в шлакових розплавах основністю $(\text{CaO}/\text{SiO}_2)=0,5$ у межах зміни вмісту оксиду марганцю від 10 до 53% температура ліквідус мінімальна.

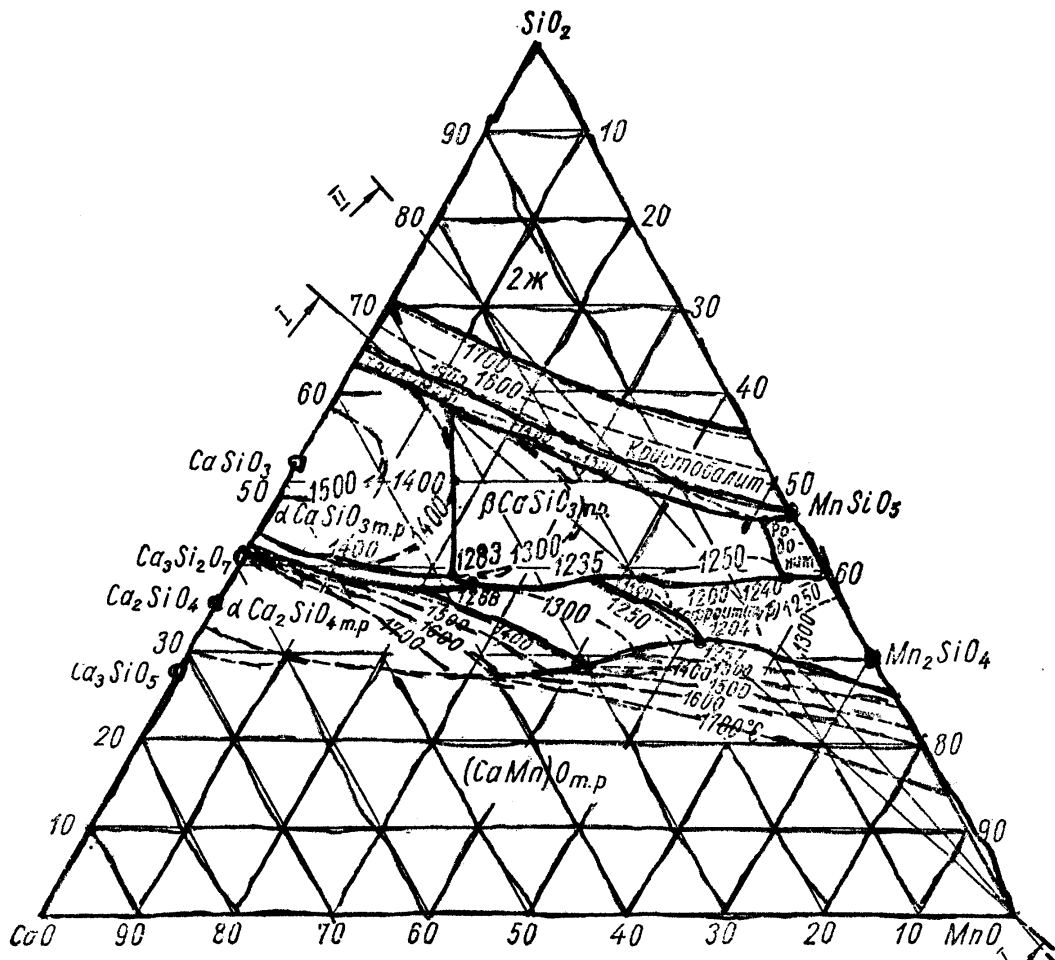


Рисунок 9 – Діаграма стану системи $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MnO}$

Підвищення температури ліквідус цих шлаків можна досягти шляхом збільшення основності. Однак, як вказувалося раніше, при цьому погіршуються умови відновлення кремнію внаслідок зниження активності кремнезему. В області низькоосновних шлаків починається виділення вільного кремнезему, що сприяє спільному відновленню окислів марганцю й кремнію [42].

По хімічному складу відвальні шлаки силікомарганцю являють собою висококремнеземисту марганцеву сировину, у якій відношення $(\text{MnO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2 < 1$ і $(\text{CaO}/\text{SiO}_2) < 0,5$. Процес відновлення марганцю та кремнію із цієї сировини буде здійснюватися відповідно до термодинамічних закономірностей і температурними умовами, описаними вище. Застосування рудовугільних сумішей стосовно відновлення марганцю та кремнію з окисних розплавів відрізняється більшими можливостями в вмісті інтенсифікації та різних технологічних рішень. У цьому випадку розвиток процесу відновлення може в значній мірі передувати розшаруванню шихти на розплав і відновник [43].

Дотепер для виплавки стандартних марок силікомарганцю не використовуються окушковані (брикетовані) з вугіллям марганцеві концентрати I і II сортів, внаслідок низької їхньої термічної стійкості, що в основному пояснюється розвитком реакцій глибокого окиснення коксового кістяка киснем дисоційованих окислів марганцю, кристалохімічними перетвореннями вищих окислів у нижчі та утворенням легкоплавких рідко рухливих шлакових розплавів. Застосування висококремнеземистої марганцевої сировини дозволяє розв'язати проблему окушковування методом брикетування, тому що брикети мають достатню механічну та термічну стійкості. Це пояснюється тим, що через відсутність легкодисоційованих окислів зменшується окисленість вугілля, поліпшується процес спікання, збільшується вихід коксового залишку та підвищується міцність коксового кістяка.

Слід також зазначити, що відновлення марганцю з концентратів I й II сортів супроводжується різким зниженням температури плавлення залишку, що не відновився, до $t_{\text{ев.}} = 1251^\circ\text{C}$ [44]. При використанні висококремнеземистої

сировини відновлення марганцю не знижує, а навпаки, підвищує температуру плавлення окісного залишку, що сприяє збереженню міцності брикету. Крім того, це перешкоджає коагуляції шлакових часток, що утворюються, а також розшаруванню шихти на розплав і відновник, і, внаслідок наявності міцного коксового каркаса, процес відбувається в окремих мікрооб'ємах до практично повного відновлення марганцю та кремнію, вільного від CaO.

Проаналізовані теоретичні дані та намічений механізм відновлення марганцю та кремнію з висококремніземистої марганцевої сировини дозволили припустити, що цей процес буде успішно протікати в рудовідновних електричних печах. Виробництво силікомарганцю зі стандартним вмістом фосфору (0,35%) і, особливо, сплаву групи А з 0,1-0,2% фосфору з концентратів I і II сорту утруднене через високий питомий вміст фосфору в них [9]. Тому силікомарганець виплавляється при наявності в шихті малофосфористого шлаку (МФШ), кількісна присадка якого й визначає вміст фосфору в сплаві. Виплавка силікомарганцю практично з одного МФШ знижує витяг марганцю з 75 до 65% і кремнію з 45 до 35%, збільшує витрату електроенергії та кратність шлаку.

Низький питомий вміст фосфору дозволяє використовувати відвальний шлак силікомарганцю для одержання сплаву із вмістом 0,1-0,2% фосфору, що відповідає групі А, а також замість кварциту та МФШ при виплавці силікомарганцю з 0,35% фосфору.

6.2 Обладнання та технічна характеристика лабораторного дугового плавильного агрегату

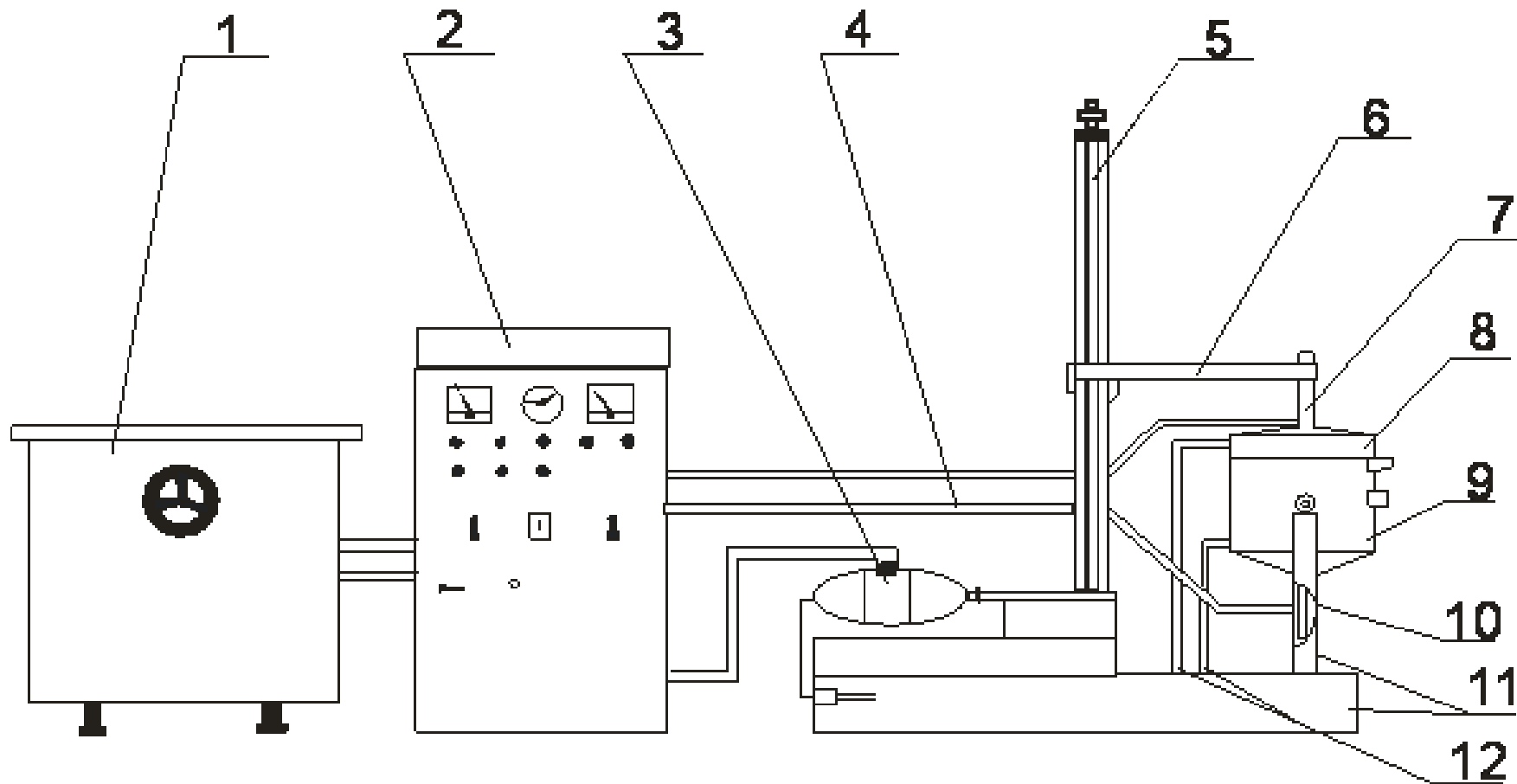
Установка дугового плавильного агрегату зображена на рисунку 10, технічна характеристика наведена в таблиці 12.

Електричний режим плавки задається перемиканням шаблів пічного трансформатора та плавним регулюванням випрямленої напруги у випрямному агрегаті та підтримується по заданому струму автоматичним регулятором. На

всіх щаблях напруги виділювана в плавильному тиглі потужність перебуває в межах 20-30 кВт. Виплавка сплавів здійснюється на блок з наступним вийманням тигля з печі.

Таблиця 12 – Технічні характеристики дугового плавильного агрегату

Найменування параметрів, од. вим.	Норми параметрів
Параметри пічного трансформатора типу ТЕ 50ВЗ:	31,5-50,0
1. Потужність, кВа	380
2. Первинна напруга, В	25,4-72,4
3. Вторинна напруга, В	83-132
4. Первинний струм, А	690-1235
5. Вторинний струм, А	7
6. Число щаблів напруги	1
7. Число фаз	50
8. Частота, Гц	повітряне природне
9. Охолодження трансформатора	
Параметри випрямного агрегату типу ТДВ1-1250/230Т2 УХЛ4:	12-63
10. Випрямлена напруга, В	600-1200
11. Випрямлений струм, А	0,9
12. Cos, не менш	96,5
13. ККД, % не менш	
Параметри печі:	350
14. Робочий хід катода, мм	графіт
15. Матеріал катода	вольфрам
16. Матеріал анода	170
17. Діаметр плавильного тигля, мм	200
18. Глибина плавильного тигля, мм	графіт
19. Матеріал футеровки	3
20. Витрата води на охолодження, м ³ /год	



- 1 – пічний трансформатор типу ТО-50ВЗ, 2 – агрегат випрямовий типу ТАБ1-1250/230Т2,
 3 – електропривод переміщення каретки електродотримача, 4 – шини, що підводять струм,
 5 – колона, 6 – каретка електродотримача, 7 – полий графітовий електрод (катод), 8 – склепіння печі,
 9 – ванна печі, 10 – нижній вольфрамовий електрод, 11 – опорні конструкції плавильного агрегату

Рисунок 10 – Схема лабораторної установки дугового переплаву

6.3 Розробка технології виплавки висококремнистого силікомарганцю з використанням брикетованого шлаку

При виконанні даної роботи був досліджений варіант одержання висококремнистого силікомарганцю із брикетів відвального шлаку силікомарганцю.

Як вже відзначали раніше, марганцеві відвальні шлаки не можуть бути використані для одержання висококремнистого силікомарганцю без попередньої підготовки. Виходячи з поставленого завдання та враховуючи властивості висококремнистих марганецьвмісних матеріалів як основного методу підготовки обрано брикетування в суміші з газовим вугіллям. У якості зв'язувача застосовували сульфітно-спиртову барду. По оптимальних параметрах, установлених на підставі лабораторних дослідів, відпрацьована технологія брикетування шлаку з вугіллям на валковому пресі лабораторного типу. Вугілля в брикети вводили з 20%-м надлишком проти стехіометрії.

У таблиці 13 наведені склади шихт у дослідних плавках висококремнистого силікомарганцю по варіантах.

Таблиця 13 – Склади шихт при виплавці силікомарганцю по варіантах

Матеріал, кг	Варіанти		
	I	II	III
Бесфосфористий марганцевий шлак (48% Mn)	10	-	-
Брикети з відвального шлаку силікомарганцю (24% Mn)	-	10	10
Вапно	0,07	-	-
Доломит	0,27	-	-
Кварцит	3,1	-	1,5
Кокс сухий	4,3	-	-

Перший варіант шихти прийнятий як базовий. Хімічний склад шихтових матеріалів представлено в таблиці 14.

Таблиця 14 – Хімічний склад вихідних шихтових матеріалів

Матеріал	Зміст елементів, %						
	Mn _{заг}	SiO ₂	Fe _{заг}	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P
Відвальний шлак силікомарганцю	24,0	48,2	4,5	7,4	7,9	3,6	0,07
Малофосфористий шлак	48,0	46,2	3,2	6,5	12,5	4,2	0,011
Кварцит	-	97,5	0,6	1,0	0,25	-	-
Вапно	-	0,2	0,5	1,2	97,8	1,0	-
Доломит	-	0,1	0,8	1,0	72,0	21,0	-
Зола коксу	-	42,1	18,1	9,6	4,7	1,2	0,2
Зола газ.вугілля	-	51,6	8,3	26,7	2,8	1,4	0,1
Тех. аналіз коксу	Зола – 11,2; летючі – 2,4						
Тех. аналіз газового вугілля	Вуглець – 63,0; зола – 4,1; летючі – 32,5						

Електричний режим плавок: напруга – 35-40 В, сила струму 1,0 – 1,1 кА. Процес плавки характеризувався задовільними показниками. Колошник працював активно. Посадка електрода стійка. Слід зазначити, що явних відхилень в електричному режимі плавок висококремнистого силікомарганцю на брикетах зі шлаку відзначене не було. Процес характеризувався утворенням незначної кількості в'язкого шлаку.

Порівняльні показники виплавки висококремнистого силікомарганцю по варіантах наведено в таблиці 15.

Процес плавки характеризувався утворенням в'язкого шлаку, особливо у варіанті II. Згідно з хімічним аналізом шлак містив підвищену кількість вуглецю 4-6%, що свідчить про присутність карбіду кремнію, а також, по видимому, карбідів алюмінію та кальцію. Вміст алюмінію та кальцію в сплаві становив відповідно 3,9 і 1,4% (варіант II). Тому що відновлення кремнію, алюмінію та кальцію йде через утворення карбідів цих елементів, то, очевидно, вони не повністю руйнувалися в печі та насичували шлак карбідами. Тому для поліпшення шлакового режиму до брикетів додавали кварцит (варіант III)

Таблиця 15 – Основні показники виплавки висококремністого силікомарганцю по варіантах

Показники	Варіант		
	I	II	III
Витрата матеріалів на 1 б.т, кг:			
МФШ (48%Mn)	1642	-	-
Брикети	-	2341	2341
У них:			
Відвальний шлак (24%Mn)	-	1872,8	1872,8
Газове вугілля	-	468,2	468,2
Кварцит	510	-	357,0
Кокс	710	-	-
Вапно	12,8	-	-
Доломит	44,3	-	-
Витрата електроенергії, кВтгод/т	5630	5900	5920
Витяг марганцю, %:			
У сплав	83,6	89,0	88,0
У шлак	10,1	5,0	5,0
Витяг кремнію, %:			
У сплав	59,7	70,0	50,0
У шлак	36,2	22,0	44,0
Перехід фосфору в сплав, %	82,0	89,0	87,0
Основність шлаку	0,17	0,94	0,37
Кратність шлаку	0,95	0,75	1,3

7 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ РОЗКИСЛЕННЯ СТАЛІ ВИСОКОКРЕМНІСТИМ СИЛІКОМАРГАНЦЕМ

У роботі проведені дослідження з використання висококремнистого силікомарганцю в якості розкислювача та легуючої добавки замість звичайно застосовуваних у цей час сплавів: феросиліцію (ФС45, ФС65 за ДСТ 1415-78), феромарганцю ФМн80, ФМн90 по ДСТУ 3547-97), силікомарганцю (СМн17Р по ДСТУ 3547-97).

Низький вміст вуглецю та фосфору у висококремнистому силікомарганці створює ряд переваг у застосуванні його як розкислювача не тільки для виробництва конструкційного металу, але також при виплавці високоякісних нержавіючих сталей.

7.1 Технологічні особливості виробництва нержавіючої сталі

За існуючою технологією нержавіюча сталь типу Х18Н10Т виплавляється в дугових електропечах ДСП-30...50 переважно методом переплаву легованих відходів із застосуванням технічного кисню, при тиску його 8-12 атм. [45]. Незважаючи на численні дослідження, проведені по вдосконаленню технології виплавки цієї марки сталі, що дозволили суттєво поліпшити, техніко-економічні показники виробництва [46], слід однак указати на невисокий відсоток використання легуючих (для хрому 82-83%).

При виплавці нержавіючої сталі Х18Н10Т шихта складається з відходів нержавіючої сталі цієї марки або марок, близьких по хімічному складу, вуглецевих і малолегованих відходів, нікелю, кременистих відходів або 45(65)% процентного феросиліцію на вміст у завалці до 0,8% кремнію та одержання по розплавленню близько 0,4% вуглецю. Після розплавлення та продувки розплаву киснем іде в угар в середньому 10% металу, а втрати хрому в шлак становлять 1-2% абс. З метою зниження втрат хрому зі шлаком після продувки металу киснем

роблять розкислення шлаку і металу крупкою силікохрому (ФСХ 40) або феросиліцієм (ФС 65), що задаються з розрахунку одержання до 0,3% кремнію [45].

При розкисленні шлаку відбувається відновлення хрому та перехід його в метал, чим досягається більш високий ступінь використання його в процесі плавки. Застосування в якості розкислювача звичайного силікомарганцю (17% марганцю) обмежується в наслідок високої концентрації в ньому фосфору (0,35-0,4%).

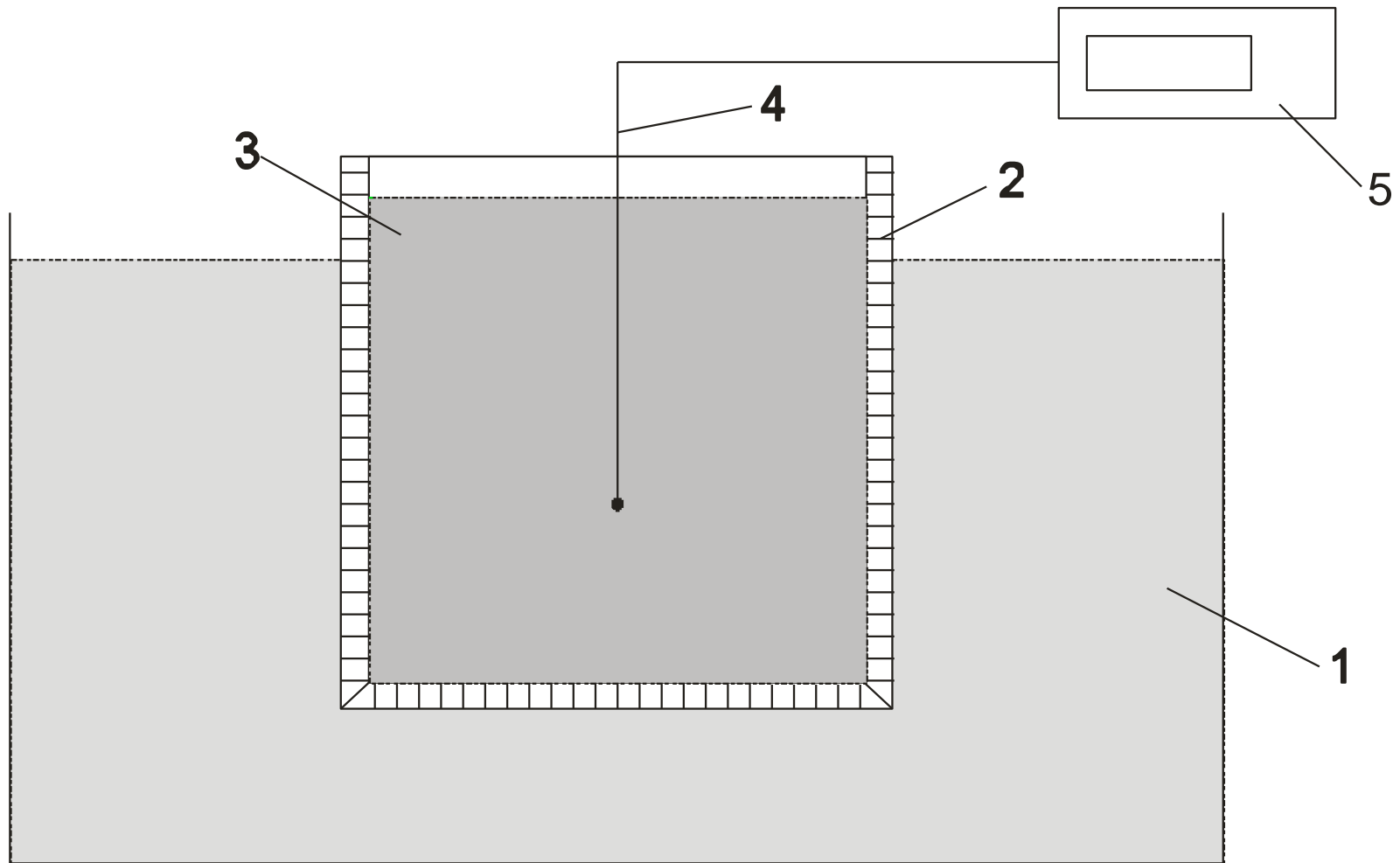
У роботах [47-48] показано, що відновлення хрому зі шлаку при виплавці сталі X18H10T визначається багатьма факторами та впливає на техніко-економічні показники плавки. Кількість відновленого хрому $\Delta[\text{Cr}]$ зі шлаку після продувки підраховується на підставі матеріального балансу плавки з урахуванням вигару металу.

Застосування комплексних розкислювачів у процесах розкислення та легування має явні переваги в порівнянні з роздільним застосуванням сплавів і підтверджується в ряді робіт теоретичними розрахунками та експериментальними даними. Тому застосування висококремністого силікомарганцю дозволить поліпшити використання хрому за рахунок підвищення ступені його відновлення зі шлаку після періоду продувки ванни киснем.

7.2 Електронне гніздо для виміру окисленості рідкої сталі

Для визначення вмісту активного кисню в сталі застосовувався сучасний метод ЕДС. Для цього застосовувалося спеціальне електронне гніздо, схема якого представлена на рисунку 11.

Крізь стінки гнізда іони активного кисню проникають усередину гнізда, причому стінки гнізда діють як мембрана, пропускаючи іони тільки в одному напрямку. Створюється спрямований потік часток – електричний струм, який фіксується струмомірачем. Активність кисню в металі визначається по рівнянню Нернста:



1 - рідка сталь, 2 – гніздо, зі стінками з оксиду цирконію, 3 – електрод порівняння (стружка $\text{Cr}+\text{Cr}_2\text{O}_3$),
4 – струмознімач, 5 – прилад для перетворення сигналу

Рисунок 11 – Схема електронного гнізда для визначення окисленості рідкої сталі

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{a^{[o]}}{a[o]},$$

де R – газова постійна;

F – число Фарадея;

n – валентність;

T – температура;

$a^{[o]}$ – активність кисню в електроді порівняння, яка нам відома;

$a[o]$ – шукана активність кисню в сталі.

Таким чином, за допомогою цього приладу можна досить точно здійснювати розрахунок розкислювачів.

7.3 Лабораторні випробування висококремнистого силікомарганцю при розкисненні нержавіючої сталі

Плавку сталі X18H10T за вищеописаною технологією вели в лабораторній дуговій печі, схема якої представлено на рисунку 10. Однак для попереднього розкислення шлаку і металу після продувки ванни киснем, у піч замість феросиліцію або силікохрому, що застосовують за базовою технологією, присаджували висококремнистий силікомарганець у кількості 10 кг (у перерахуванні на 1 тонну первісної садки). Усього було виплавлено 30 кг сталі. Витрата висококремнистого силікомарганцю склала 0,3 кг. Метал, що виплавлявся за дослідною технологією по своєму хімічному складу та фізико-механічним властивостям відповідав вимогам ДЕРЖСТАНДАРТ, до даної марки сталі.

Результати розрахунків показників відновлення хрому зі шлаку, визначення наскрізного витягу хрому, витрати феросплавів і окисленості металу, наведено в таблиці 16. Аналіз даних таблиці 16 показує, що відновлення хрому зі шлаку за дослідну компанію склав при застосуванні висококремнистого силікомарганцю 0,53% абс., проти 0,51% абс. на звичайних плавках. Це дозволило підвищити використання хрому на 0,02% абс. або скоротити витрату хрому в перерахуванні

на ФХ015 на 0,29 кг/т. Використання висококремнистого силікомарганцю дозволяє також зменшити витрату феросиліцію (ФС65) на 3,68 кг/т і феромарганцю (ФМн90) на 5,8 кг/т.

Таблиця 16 – Техніко-економічні показники виробництва сталі марки Х18Н10Т

Показник	Базовий варіант	Застосування висококремнистого силікомарганцю
Задано хрому на 1т сталі, кг	218	210
Отримано хрому на 1т сталі, кг	177,7	177,3
Відновлення хрому зі шлаку у період розкислення ($\Delta[\text{Cr}]$), %/кг	0,51/5,1	0,53/5,3
Задано висококремнистого силікомарганцю, кг/т	-	10
Вміст кисню після розкислення сталі, %	0,018	0,014
Витрата ферохрому, кг/т	91,30	91,09
Витрата феромарганцю, кг/т	3,7	0,02
Витрата феросиліцію, кг/т	5,80	-

Таким чином, застосування висококремнистого силікомарганцю дозволяє не тільки одержувати нержавіючу сталь, що задовольняє вимогам ДЕРЖСТАНДАРТ, але й досягти поліпшення техніко-економічних показників її виробництва. Зниження витрат на 1т сталі складе 7,49 грн (додаток Б).

ВИСНОВКИ

1. У зв'язку з погіршенням металургійних якостей марганцевих руд, що добуваються на території України можна вважати перспективним видом вторинної марганцевої сировини відвальні шлаки силікомарганцю, що містять до 24 % марганцю та 0,012% фосфору. Використання такої сировини дозволить не тільки спростити технологію одержання малофосфористого висококремнистого силікомарганцю, але також збільшити наскрізний витяг марганцю та оптимально розв'язати питання утилізації відвальних шлаків. Низький питомий вміст фосфору дозволяє використовувати відвальний шлак силікомарганцю для одержання сплаву з вмістом 0,1-0,2% фосфору, що відповідає групі А, а також замість кварциту та МФШ при виплавці силікомарганцю з 0,35% фосфору.

2. З урахуванням аналізу наявних у літературі теоретичних і експериментальних даних по виробництву та застосуванню комплексних сплавів обґрунтована доцільність виплавки та застосування висококремнистого феросилікомарганцю для розкислення і легування широкого сортаменту нержавіючих марок сталі.

3. На підставі термодинамічного аналізу системи $MnO-SiO_2-CaO$, досліджень фізико-хімічних властивостей і речовинного складу відвальних шлаків феросилікомарганцю (20-25% Mn, 45-50% SiO_2 , 0,008-0,01%P) показано, що шлаки являють собою висококремнеземісту марганецьвмісну сировину, яку можна використовувати безпосередньо в металургійному переділі для виплавки висококремнистих марок феросилікомарганцю.

4. Вивчені кількісні залежності впливу зусилля пресування, вологості вихідної шихти, вмісту сульфітно-спиртової барди (с.с.б), яку використовують в якості зв'язуючого на фізико-механічні властивості брикетів зі шлаку і вугілля. У результаті лабораторних досліджень було встановлено, що при розрахунковому співвідношенні шлаку силікомарганцю та відновника в брикеті (4:1) можна прийняти за оптимальні наступні значення параметрів брикетування: вихідна вологість шихти-3%, кількість зв'язуючого (с.с.б., $\rho=1,25 \text{ г/см}^3$)-7,5%, тиск

пресування-250 кг/см². Дані параметри брикетування дозволяють одержувати досить міцні брикети, що не руйнуються в печі.

5. Показана принципова можливість одержання висококремнистого феросилікомарганцю зі шлаковугільних брикетів в лабораторній рудотермічній печі потужністю 50 кВа. За результатами плавок установлені оптимальні значення видаткових коефіцієнтів: 2341 кг/т брикетів (у них 1872,8 кг шлаку і 468,2 кг газового вугілля), 5900 кВт*год/т електроенергії.

6. Проведені лабораторні випробування висококремнистого феросилікомарганцю при виробництві нержавіючої сталі типу Х18Н10Т. Показано що, при застосуванні висококремнистого феросилікомарганцю для розкислення сталі витрата феросиліцію знижується на 5,8 кг/т, а середньовуглецевого феромарганцю на 3,68 кг/т. Крім того підвищується ступінь відновлення хрому зі шлаку під час відновного періоду на 0,02% абс., що знижує витрату ферохрому на 0,21 кг/т. Витрати на виробництво 1 тонни сталі при застосуванні висококремнистого феросилікомарганцю знижуються на 7,49 грн.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Голос Украины: Газета Верховной Рады Украины – 1991, 1 янв. – Концепция развития горно-металлургического комплекса Украины до 2010 года. – 1995, №206 – 207. – С.10 – 12.
2. Полещук П.Н., Шестаковский О.Ф., Лысенко Г.В., Борисов Э.П. Состояние ферросплавного производства в Украине и перспективы его развития //Сталь. – 2003.- №7. – С.38 – 41.
3. Гасик, М.И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов [Текст] : учебник для вузов / М. И. Гасик, Н. П. Лякишев. - М. : Интермет Инжиниринг, 1999. - 764 с.
4. Рой, С. Месторождения марганца [Текст] : Пер. с англ.– М.: Мир,1986. – 520 с.
5. Гасик, М.И. Ферросплавы Украины- 2000 [Текст] / М. И. Гасик [и др.] ; ред. М. И. Гасик. - Д. : ГНПП "Системные технологии", 2001. - 144 с. - ISBN 966-95088-1-9.
6. Гаврилов, В.А. Силикотермия марганца [Текст] / В. А. Гаврилов, М. И. Гасик. - Д. : Системные технологии, 2001. - 512 с.: рис. - Библиогр.: с. 478-505. - ISBN 966-7316-50-5
7. Metallurgy of manganese of Ukraine [Text]: as a textbook / B. F. Velichko, V. A. Gavrilov, M. I. Gasik ; ed. M. I. Gasik. - K. : Technika, 1996. - 472 s.
8. Современные проблемы металлургии [Текст] . Т. 2. [Электротермическое производство ферросплавов и цветных металлов на стыке XX и XXI столетий: итоги, проблемы, перспективы развития] : [тит. лист на укр. языке] / ред. М. И. Гасик ; Нац. металлург. акад. - Дн-вск : [б. и.], 2001. - 303 с. : ил. - ISBN 966-7316-54-8.
9. Гасик М.И., Гаврилов В.А. Сера в структуре передельного малофосфористого шлака. В сб.: Металлургия и коксохимия. К.: Техника, 1980. - №69. – С.57 – 60.
10. Гасик, М.И. Электротермия марганца [Текст] / М. И. Гасик. - К. : Техника, 1979. - 167 с.

11. Рысс, М.А. Производство ферросплавов [Текст] : в качестве учебника / М. А. Рысс. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Metallurgy, 1985. - 344 с.
12. Н.М.Москалева, Т.Ф.Райченко, А.А.Чайченко и др. Особенности совместного восстановления марганца и кремния из марганецрудоугольных формовок и брикетов/ В сб. «Металлургия марганца». Тезисы докладов II Всесоюзного совещания. Тбилиси, 1977. – с.107-110.
13. В.А. Гладких, М.И. Гасик, В.Ф.Лысенко, В.И. Матюшенко. Разработка замкнутых технологических схем извлечения марганца из отвального шлака силикомарганца/ В сб. «Металлургия марганца». Тезисы докладов II Всесоюзного совещания. Тбилиси, 1977. – с.151-153.
14. Т.Г.Габдулин, С.О. Байсанов, Т.Д. Такенов и др. Выплавка силикомарганца с получением глиноземистых конечных шлаков./ В сб. «Совершенствование технологии производства марганцевых сплавов».- Тбилиси: «Сабчота сакартвело», 1983. – с.326-330.
15. Емлин, Б.И., Справочник по электротермическим процессам [Текст] : справочник / Б. И. Емлин, М. И. Гасик. - М. : Metallurgy, 1978. - 288 с.
16. Хитрик, С.И., Электрометаллургия марганцевых ферросплавов [Текст] / С.И. Хитрик, М.И. Гасик, А.Г. Кучер. - Киев : Техника, 1971. - 188 с.
17. Самарин А. М. Физико-химические основы раскисления стали / А. М. Самарин. – Москва : Изд-во АН СССР, 1974. – 160 с. Поволоцкий Д.Я. Раскисление стали. М.: «Металлургия», 1972. – 208с.
18. Могутнов, Б.М. Термодинамика сплавов железа [Текст] / Б. М. Могутнов, И. А. Томилин, Л. А. Шварцман. - М. : Metallurgy, 1984. - 208 с.
19. Ойкс, Г.Н. Производство кипящей стали [Текст] / Г.Н. Ойкс. - М. : Metallurgizdat, 1969. - 439 с.
20. Морозов, А.Н., Раскисление мартеновской стали [Текст] / А.Н. Морозов, А.И. Строганов. - М. : Metallurgizdat, 1965. - 256 с.
21. Курдюмов, А.А. Раскисление и легирование стали в ковше [Текст] / А.А. Курдюмов, А.М. Офенгенден. - Донецк.: «Донбас», 1969. – 250с.
22. Явойский, В.И. Теория процессов производства стали [Текст] / В. И. Явойский. - Изд. 2-е. - М. : Metallurgy, 1967. - 792 с.

23. В.М. Кузнецов, А.М. Самарин. Раскисление железа кремнием и алюминием. / В сб.: «Физико-химические основы производства стали». М: Изд.АН СССР, 1970. –с. 51-53.
24. Крамаров, А.Д. Производство стали в электропечах [Текст] : учебник для вузов / А. Д. Крамаров. - 3-е изд., перераб. - М. : Металлургия, 1969. - 350 с.
25. В.А. Мчедлишвили, А.М. Самарин. Сравнительная оценка скоростей удаления из жидкого железа оксидных включений, образующихся при раскислении алюминием и кремнием. /В сб. «Физико-химические основы производства стали». М: «Наука». – 1974. – с.12-18.
26. Электрометаллургия стали и ферросплавов [Текст] : учебник для вузов / Д. Я. Поволоцкий, В. Е. Рошин, М. А. Рысс ; ред. Д. Я. Поволоцкий. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Металлургия, 1984. - 568 с.
27. Поволоцкий, Д.Я., А.К.Петров. Производство легированных сталей [Текст] : Д.Я. Поволоцкий, А.К. Петров. М.: Металлургия, 1967. – 369 с.
28. Корякова О.Ф. Агломерация марганцевых руд и концентратов Никопольского месторождения./ Труды НТО ЧМ, т.32: Издательство ЦНИИ и ТЭИ ЧМ, М.,1963. – с48-53.
29. И.И. Ровенский, А.В. Петров и др. Производство окатышей из марганцевого флотоконцентрата./ Сталь. - №7. – 1987. – с.17-20.
30. Производство ферросплавов. Шихтоподготовка и технология производства. – Тематический отраслевой сборник, №1-8. М: Металлургия. – 1980.
31. В.Г. Капельницкий, В.В.Касьян, А.Г.Кучер, Ю.П.Пашков, Л.Я.Гринберг. Исследование процесса окускования тонкодисперсных силикомарганцевых шихт./ «Сталь». – 1974. - №8. – с.710-13.
32. В.А. Гладких, М.И. Гасик. Особенности восстановления кремния из брикетированных марганецсодержащих шлаков при производстве силикомарганца/ В сб.: «Актуальные проблемы и перспективы электрометаллургического производства». – Днепропетровск.: «Системные технологии», 1999. – с.167-171.
33. Елишевич, А.Т. Брикетирование угля со связующими [Текст] : / А.Т. Елишевич. М.: Недра, 1972. - 160 с.

34. Лурье, Л.А. Брикетирование в металлургии [Текст] : М: Металлургия, 1963. - 229 с.
35. Н.В. Николина, М.А. Рунов, К.Х. Магомедов и др. Исследование взаимосвязи состава и структуры марганецсиликатных систем с кинетикой восстановления марганца. / В сб.: «Совершенствование технологии производства марганцевых сплавов». Тбилиси: Сабчота Сакартвело. – 1983. – с.123-126.
36. М.И. Гасик, В.А. Гладких, В.Ф. Лысенко. О металлургическом переделе отвальных шлаков обогащения марганцевых шлаков и шламов обогащения марганцевых руд при производстве силикомарганца./ Металлургия и коксохимия, Выпуск 49. – 1976. – с.6-14.
37. Гаврилов, В.А. Силикотермия марганца [Текст] / В. А. Гаврилов, М. И. Гасик. - Дн. : Системные технологии, 2001. - 512 с. : ил. - ISBN 966-7316-50-5.
38. Гасик М.И., Лысенко В.Ф., Гладких В.А. Термодинамические и кинетические особенности восстановления марганца и кремния из высококремнистого марганцевого сырья. В сб.: Тех. прогресс электрометаллургии марганцевых и кремнистых ферросплавов. Днепропетровск. – 1975. – с. 77 – 80.
39. Бабушкин, В.И. Термодинамика силикатов [Текст] / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петросян ; ред. О. П. Мчедлов-Петросян. - 3-е изд., перераб. и доп. - М. : Стройиздат, 1972. - 351 с.
40. Карапетьянц, М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ [Текст] : М.Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. — М.: Химия, 1968. 469 с.
41. Н.Ф. Якушевич, Н.Ф. Толстогузов, В.Д. Муковкин. Активность кремния в сплавах Mn-Si-C./ «Изв. Вузов. ЧМ». – 1979. - №2. – с. 3-12.
42. Щедровицкий, Я.С. Сложные кремнистые ферросплавы [Текст] / Я.С. Щедровицкий. - М. : Металлургия, 1966. - 176 с.
43. М.И. Гасик, В.А. Гладких, В.А. Матвиенко и др. Опытнo-промышленная выплавка силикомарганца с применением брикетированных шлаков собственного производства. / В сб.: «Совершенствование технологии производства марганцевых сплавов». Тбилиси: Сабчота Сакартвело. – 1983. – с. 490-494.

- 44.Еднерал, Ф. П. Электрoметаллургия стали и ферросплавов [Текст] : учеб. пособие / Ф. П. Еднерал. - 4-е изд., испр. и доп. - М. : Металлургия, 1977. - 484 с.
- 45.Бордулин, Г.М., Нержавеющая сталь [Текст] / Г. М. Бородулин, Е. И. Мошкевич. - М. : Металлургия, 1973. - 319 с.
- 46.Сидоренко М.Ф., Косырев А.И., Смоляренко В.Д. и др. Исследование колеблемости угара и химического состава готового металла при выплавке стали X18H10T./В сб.: «Производство стали и стального литья». М.: «Металлургия», 1971. – вып. 10 – с72.
- 47.Кудрин, В.А.Технологические процессы производства стали [Текст] : учеб. для вузов / В.А. Кудрин, В.А. Шишимиров. - Ростов н/Д. : Феникс, 2017. - 303 с.
48. Коновалов К.Н., Корнушко О.В., Пащенко В.Е. и др. Усовершенствование технологии производства стали X18H10T с применением ЭВМ./ «Металлургия», 1971. - №10 – с18-25.