

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ФАКУЛЬТЕТ МЕТАЛУРГІЇ

Кафедра Металургії
(повна назва кафедри)

Кваліфікаційна робота / проект

Магістра
(рівень вищої освіти)

на тему Аналіз технології відновлення марганцю зі шлаку силікомарганцю

Виконав: студент 2 курсу, групи МЕТ 18-1мз
спеціальності 136 Металургія
(код і назва спеціальності)
освітньої програми Металургія горючих металів
(код і назва освітньої програми)
спеціалізації _____
(код і назва спеціалізації)

Чернявський О.І.
(ініціали та прізвище)

Керівник к.т.н., доц. Мосейко Ю.В.
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

Рецензент к.т.н., доц. Терновий Ю.Ф.
(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 черних металів
(код та назва)
Спеціалізація _____
(код та назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри Терновської Ю.Ф.
« 10 » 01 2020 року

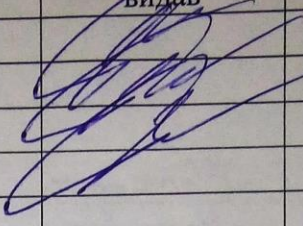
ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ/ПРОЕКТ СТУДЕНТОВІ (СТУДЕНТЦІ)

Чернявський Олексій Іванович

(прізвище, ім'я, по батькові)

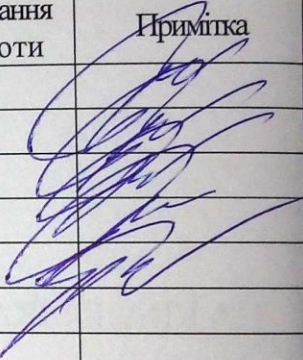
- Тема роботи (проекту) Аналіз технології відновлення марганцю зі шлаку силікомарганцю
- керівник роботи к.т.н. доц. Мосайко Юрій Вікторович
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
- затверджені наказом ЗНУ від « 10 » 09 2019 року № 1540-с
- Строк подання студентом роботи 10.01.2020
- Вихідні дані до роботи Наукова технічна література, авторські свідоцтва АСТУ, ТУ
- Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Резерват, Вступ, Розділ 1, Розділ 2, Розділ 3, Висновки, Список використаних джерел.
- Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Розділ 1, розділ 2, розділ 3
Креслення 12.

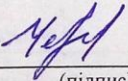
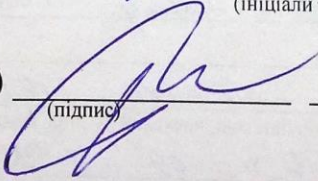
6 Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Розділ 1	доц. Мосейко Ю.В.		
Розділ 2	доц. Мосейко Ю.В.		
Розділ 3	доц. Мосейко Ю.В.		

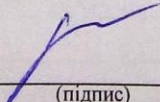
7 Дата видачі завдання _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Вступ, Реферат	04.09.19 04.10.19	
2	Розділ 1	10.10.19 28.10.19	
3	Розділ 2	28.10.19 05.11.19	
4.	Розділ 3, Висновки	28.10.19 05.11.19	
5.	Таріфна таблиця	08.12.19 25.12.19	

Студент  (підпис) Черкавська О.І. (ініціали та прізвище)Керівник роботи (проекту)  (підпис) Мосейко Ю.В. (ініціали та прізвище)

Нормоконтроль пройдено

Нормоконтролер  (підпис) Башиї С.В. (ініціали та прізвище)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота містить: 83 стор., 15 табл., 25 рис., 30 літературних джерел.

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи здобувача другого рівня освіти на тему «Аналіз технології відновлення марганцю зі шлаку силікомарганцю».

В першому розділі проаналізовано сучасні технології відновлення марганцю в залізовуглецеві розплави, технологічна цінність та способи переробки шлаку силікомарганцю.

У другому розділі описана технологія виготовлення рудно-відновних блоків та основні фізико-хімічні параметри матеріалів для електродугового легування.

У третьому розділі визначено основні фізико-хімічні параметри матеріалів та досліджено вплив хімічного складу на величину електроопору рудно-відновлювальної суміші для дугового глибинного відновлення

В четвертому розділі розглянуто вплив технологічних параметрів обробки на процес ДГВ, досліджено швидкість витрати електродів та складено технологічні рекомендації процесу ДГВ.

ШЛАК, СИЛІКОМАРГАНЕЦ, БЛОК, ЕЛЕКТРОД,
ЛЕГУВАННЯ, РОЗКИСЛЕННЯ, ВІДНОВЛЕННЯ

ЗМІСТ

Вступ.....	7
1 Аналіз сучасних технологій відновлення марганцю в залізовуглецеві розплави.....	9
1.1 Використання марганцю і його сплавів у металургійному виробництві.....	9
1.2 Технологічна цінність і основні властивості силікомарганцевого шлаку.....	13
1.3 Способи переробки шлаку силікомарганцю.....	17
1.4 Основні технологічні параметри відновлення марганцю при одержанні марганцевих феросплавів.....	24
2 Основні методики дослідження.....	35
2.1 Технологія виготовлення рудно-відновних блоків.....	35
2.2 Обробка металевого розплаву методом ДВГ.....	39
3 Фізико-хімічні властивості матеріалів.....	44
3.1 Основні фізико-хімічні параметри матеріалів, що використовують для електродугового легування металу.....	44
3.2 Дослідження впливу хімічного складу на величину електроопору рудно-відновлювальної суміші для дугового глибинного відновлення.....	49
4 Дослідження технології відновлення марганцю для розкислення-легування металевого розплаву.....	53
4.1 Дослідження швидкості та характеру витрати електродів , що підводять струм.....	53
4.2 Дослідження вплив технологічних параметрів обробки на процес дугового глибинного відновлення марганцю.....	62
4.3 Розподіл компонентів при обробці металу методом дугового глибинного відновлення.....	67
4.4 Технологічні рекомендації процесу дугового глибинного відновлення марганцю.....	73
Висновки.....	79

Перелік джерел посилання.....	80
-------------------------------	----

ВСТУП

Розкислення залізовуглецевих сплавів і їх легування корисними добавками традиційно проводиться з використанням феросплавів, одержання яких спряжено з досить великими витратами енергії та матеріальних ресурсів. Останнім часом з'являються технології, які передбачають використання вторинних сировинних матеріалів, насамперед металургійних шлаків, що містять у своєму складі коштовні для виробництва залізовуглецевих сплавів елементи у вигляді оксидів.

Найбільша кількість шлаків утворюється при виробництві марганцевих феросплавів, з якими у відвали переходить значна кількість коштовного для металургійних технологій марганцю. Тому повернення його в металургійний переділ є актуальним завданням, вирішення якого буде сприяти ресурсозбереженню та скороченню площ, що займають техногенні відходи. Особливо актуальна ця проблема для переробки силікомарганцевого шлаку, лише незначні об'єми якого використовуються в металургійному переділі.

Одним з перспективних напрямків одержання корисних домішок з оксидів є спосіб їх дугового глибинного відновлення безпосередньо в металевий розплав, минаючи стадії одержання феросплавів і лігатур. Сутність способу електродугової обробки розплавів полягає в сполученні процесів відновлення необхідних елементів під рівнем розплаву в зоні низькотемпературної плазми дугового розряду й наступної обробки ними металу з метою його рафінування та розкислення-легування. При цьому забезпечується більш ефективно нагрівання металу заглибленою у його об'єм електричною дугою. Спосіб ДГВ є невибагливим з погляду мінімального вмісту елементів, що вилучають у складі рудної сировини та може використовуватися для переробки, як багатих, так і бідних відходів.

Така технологія була реалізована для магнієвої десульфурзації чавуну, а теоретичні основи та технологічні схеми відновлення інших елементів практично відсутні. Тому розвиток теорії та розробка ефективної технології

вигляду марганцю із силікомарганцевого шлаку з використанням дугового глибинного відновлення є актуальним технічним завданням для сучасного стану металургійного комплексу України.

Технологія ДГВ, що дозволяє об'єднати в часі процеси нагрівання та розкислення-легування металу із заміною дорогих феросплавів металургійними відходами є досить перспективною для обробки розплавів в агрегатах і металургійних ємностях невеликого об'єму (до 10-12 т).

1 АНАЛІЗ СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВІДНОВЛЕННЯ МАРГАНЦЮ В ЗАЛІЗОВУГЛЕЦЕВІ РОЗПЛАВИ

1.1 Використання марганцю і його сплавів у металургійному виробництві

Гірничо-металургійний комплекс України в цілому та феросплавна підотрасль промисловості, як його складова частина, відіграють важливу роль в економіці країни. Україна займає одне із провідних місць у світі з виробництва та зовнішньої торгівлі феросплавами, насамперед – сплавами марганцю [1], а також входить у першу десятку світових виробників сталі. Виробництво сталі у світі в 2015 р., по даним WSA, склало 1,622 млрд. т, що на 2,8% нижче рівня 2014 р. В Україні 2015 р. виробництво сталі в порівнянні з попереднім роком знизилося практично на 15,6% і склало 22,9 млн. т.

Основна частка української сталі виплавляється в конвертерах (73,4%). При цьому вітчизняному конвертерному виробництву властивий досить широкий сортамент сталей, що виплавляється: від сталі типу ІF до нержавіючих, шарикопідшипникових, канатних і ін. Важливою тенденцією, характерною для сталеплавильного комплексу України є зниження частки мартенівської сталі й розвиток електропічного виробництва, частка якого в останні роки склала 6-7%, що деякою мірою пов'язане з появою нових електросталеплавильних мікро- і мінізаводів.

Для електросталеплавильного комплексу характерне виробництво легованих і високоякісних сталей, що володіють високим і стабільним рівнем фізико-хімічних, а також службових властивостей, що дозволяють забезпечити достатню довговічність і надійність виробленої з них металопродукції [2].

Необхідний рівень властивостей сталі забезпечується введенням до їхнього складу різних легуючих елементів (Mn, Si, Cr, Ni, Al, Ti, W, V, Nb і т.п.), вміст яких традиційно регламентується не тільки державними стандартами [3], але й стандартами підприємств на продукцію даного

призначення, згідно з якими хімічний склад вибирається на вимогу заводо-виготівника або вимогу споживача.

Забезпечення необхідного хімічного складу сталі в конвертерних і великих електросталеплавильних цехах досягається використанням сучасних агрегатів позапічної обробки, а для підприємств, що використовують плавильні агрегати невеликої ємності не завжди пристосовані традиційні технологічні схеми рафінування та розкислення-легування. Крім того, для таких виробництв актуальні питання використання нетрадиційної сировини, відходів і вторинних матеріалів, що в значній мірі підвищує їхню конкурентоспроможність у порівнянні з великими підприємствами.

Серед інших елементів на властивості чавуну в першу чергу впливає марганець. Проведеними раніше дослідженнями встановлений позитивний вплив підвищеного вмісту марганцю на міцносні властивості чавуну та експлуатаційну стійкість виливниць.

Вміст марганцю впливає на комплекс механічних властивостей чавуну. Марганець, починаючи з вмісту 0,7 %, помітно підвищує твердість чавунів усіх типів, особливо в тих випадках, коли він діє не тільки як легуючий, але і як антиграфітуючий елемент. Марганець, підвищуючи розчинність вуглецю в залізі, сповільнює утворення графіту, що впливає на жаростійкість чавуну виливниць. Вміст марганцю на верхній межі в передільному чавуні сприяє перлітизації матриці та зниженню коефіцієнта лінійного розширення, затримує або повністю запобігає розкладанню евтектоїдних карбідів, збільшуючи стійкість виливниць проти розпалу. У той же час, аналіз показує, що за умовами виробництва на металургійних комбінатах, вміст марганцю в рідкому чавуні на випуску з доменної печі, як правило – знижений. За наявним даними, характеристики міцності, пластичності та в'язкості сірого чавуну спочатку підвищуються при збільшенні вмісту марганцю, а потім падають, внаслідок зростання неоднорідності структури, утворення карбідів і збільшення внутрішніх напружень. Падіння пластичності та в'язкості звичайно починається вже при концентраціях 0,7% Mn, а міцності – при 1,0-1,2 %, хоча межі ці для

міцності в сильному ступені залежать від складу чавуну та умов виробництва: вони підвищуються, наприклад, при збільшенні вмісту вуглецю та кремнію.

Марганець як розкислювач у кількості 0,25 – 0,5% міститься в киплячій, напівспокійній і спокійній сталі майже всіх марок.

У киплячій сталі марганець звичайно є єдиним розкислювачем. Розкислювальна здатність марганцю відносно не висока, але звичайно буває достатньою для розкислення киплячої сталі. При наявності в металі кремнію, алюмінію, титану та інших сильних розкислювачів присутність у розплаві зазначеної кількості марганцю не виявляє істотного впливу на його окисленість.

Основний позитивний вплив марганцю полягає в зменшенні шкідливого впливу на властивості сталі сірки. Марганець, маючи високу хімічну спорідненість до сірки, утворює сульфід MnS , який при кристалізації металу виділяється з розчину у вигляді тугоплавких, хаотично розташованих включень. Для виділення сірки з металу у вигляді сульфідів марганцю відношення концентрацій марганцю та сірки в сталі повинне відповідати умові $[Mn]/[S] > 20 - 22$.

Марганець є одним з найдешевших і розповсюджених легуючих елементів.

Марганець розширює область стійкого існування γ -Fe, тобто підвищує стійкість аустеніту та збільшує ступінь його переохолодження. Завдяки цьому наявність у сталі марганцю різко зменшує критичну швидкість загартування. Тому марганцеві сталі прожарюється значно глибше, ніж проста вуглецева.

Розчиняючись у фериті, марганець підвищує міцносні характеристики сталі (межі міцності та плинності), особливо при вмісті вуглецю 0,1 – 0,5%. Але при цьому трохи зменшується пластичність металу (відносне подовження й ударна в'язкість).

Підвищуючи зносостійкість і пружність металу, марганець широко застосовується для легування конструкційних, пружино-ресорних, зносостійких і інших марок сталі.

Найчастіше застосовуються низько- (0,8 – 1,8% Mn) і високолеговані (10 – 15% Mn) сталі, в яких у якості легуючого елемента можуть бути присутніми також хром, нікель і ін. Марганець у легованих сталях часто є заміником більш дорогого та дефіцитного нікелю.

У конструкційних сталях марганець може бути єдиним легуючим елементом (0,8 – 1,8%), але значно частіше використовується легування металу марганцем у комбінації із кремнієм, хромом і іншими елементами.

З високолегованих сталей найбільш широке поширення одержала сталь 110Г13Л або сталь Гатфільда (1,0 – 1,2% С, 12 – 14% Mn). Цей метал має високу зносостійкість, завдяки високій в'язкості й пластичності внутрішніх шарів металу при високій твердості поверхневого шару. Вона використовується для виготовлення деталей, що працюють в умовах ударно-адразивного зношування: зуби ковшів екскаваторів, кулі кульових млинів і ін. Сталь Гатфільда погано піддається обробці тиском і різанням, тому вироби з неї в основному одержують у литому виді.

У деяких марках сталі марганець є небажаною домішкою. Наявність у структурі металу карбідів марганцю зменшує пластичність сталі, особливо при кімнатній температурі. Тому, наприклад, у низьковуглецевій сталі, призначеній для одержання виробів методом глибокого штампування без нагрівання (автомобільні кузови та ін.) і в сталі для виготовлення канатів вміст марганцю не повинен перевищувати 0,2 – 0,3%.

У чорній металургії марганець використовується у вигляді феромарганцю (ФМн), феросилікомарганцю (МнС) і марганцю металевого (Мн). Витягання марганцю з руди досягає 80%, а його вигар при розкисленні-легуванні може доходити до 31%. Тому наскрізне витягання марганцю в залізовуглецеві розплави не перевищує 50%. Крім того, необхідно відзначити, що одержання феросплавів є найбільш енерго-, праце- і матеріалоемним виробництвом у чорній металургії [4].

В Україні, яка по запасах марганцевої руди посідає друге місце у світі, зосереджено 650 млн. т загальних і 630 млн. т розвіданих її запасів, що

становить, відповідно, 7,5 і 18 % світових об'ємів важливої металургійної сировини.

Як і вся металургійна промисловість України, у результаті кризи феросплавна галузь досить значно скоротила обсяги виробництва в 2008-2009 г., після чого в 2010 р. обсяг виробництва феросплавів майже досяг докризового рівня. Однак починаючи з 2011 р. показники випуску феросплавів підприємствами України знову значно зменшилися. Річні об'єми виробництва в Україні феромарганцю та силікомарганцю в 2014 р. склали 0,944 млн. т, при цьому основна частка (89%) припадає на виробництво силікомарганцю. За даними роботи електропічні потужності феросплавних заводів України (ПАО «Нікопольський завод феросплавів» (НЗФ), ПАО «Запорізький феросплавний завод» (ЗФЗ) і ПАО «Стахановський завод феросплавів» (СЗФ)) для виробництва феросилікомарганцю в перерахуванні на MnC17 перевищують 1 млн. т у рік. При кратності відвального шлаку 1,2-1,4 і вмісті в ньому 15-18% MnO щорічно втрачається (у перерахуванні на метал) близько 100 тис. т марганцю.

1.2 Технологічна цінність та основні властивості силікомарганцевого шлаку

Основу металургійних шлаків становлять оксиди CaO, SiO₂, MnO, MgO, Al₂O₃ і FeO. Феросплавні шлаки та шлаки електросталеплавильного виробництва додатково можуть містити коштовні домішки титану, вольфраму, ванадію, ніобію, хрому й ін. [5].

В шлак переходять домішки шихтових матеріалів – руди, відновники, добавки, що флюсують та рафінують які використовують при виробництві феросплавів. Поряд з оксидами провідних елементів, що підлягають відновленню, руди та концентрати містять супутні сполуки, які по термодинамічним умовам процесу не відновлюються та переходять у шлак.

Істотною складовою частиною шлаку від виплавки феромарганцю є

тефроїтовий мінерал, що представляє твердий розчин $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ і $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ з невеликою добавкою $2(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$. Супроводжує його при високому вмісті оксидів марганцю манганозит – MnO , гаусманіт – Mn_3O_4 , марганцева шпінель і перовскит [6]. У шлаках з підвищеним вмістом Al_2O_3 істотну роль відіграє також меліліт із включеннями сульфідів (MnS , CaS , FeS). У більш кислих шлаках присутнє скло.

Звичайно основність шлаку при флюсовому способі виплавки феромарганцю в електропечах перебуває в межах 1,1-1,3. При цьому вміст марганцю в шлаках становить 11-14 %, а кратність шлаків досягає 1,3-1,5.

Одним з найбільш складних марганецьмісних матеріалів, з точки зору його подальшого використання в металургійному переділі є силікомарганцевий шлак. З одного боку, він містить відразу кілька оксидів (CaO , SiO_2 , MnO , MgO) відновлення яких може бути досить привабливою і ефективною операцією. З іншого боку, ці шлаки лише частково використовуються в шихті феросплавного виробництва, а основна кількість його направляється у відвали, що негативно впливає на стан навколишнього середовища. Основною проблемою вторинної переробки силікомарганцевих шлаків є складність відновлення елементів, які перебувають у ньому не у вигляді окремих оксидів, а у вигляді складних комплексних сполук, більшу частку яких становлять силікати.

При виплавці силікомарганцю склад шлаку повинен забезпечувати не тільки високий витяг марганцю (звичайно 70-75%), але й досить високий (40-45%) витяг кремнію. Прагнення підвищити активність марганцю за рахунок добавки CaO при основності шлаку менш 1,0 термодинамічно не виправдане, тому основність шлаку при виплавці силікомарганцю перебуває звичайно в межах 0,3-0,5. Шлаки силікомарганцю має більш високу в'язкість, ніж шлак феромарганцю, що обумовлює втрати марганцю з корольками сплаву до 8,6%. Зниження втрат марганцю зі шлаком силікомарганцю при відносно високому витягу кремнію в сплав одержують за рахунок введення в шихту лужних алюмосилікатів і утримуючих сірку матеріалів. Кратність шлаку при виплавці силікомарганцю становить 1,1-1,4.

По хімічному складу шлаки товарного силікомарганцю являють собою насичений по кремнезему розплав складного складу, який може бути віднесений до системи $\text{SiO}_2 - \text{MnO} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - (\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$. Середній вміст компонентів у шлаках силікомарганцю НЗФ склав: 50,56% SiO_2 ; 14,9% CaO , 4,39% MgO , 15,12% MnO . Приблизний хімічний склад шлаків виробництва силікомарганцю представлений у табл. 1.

Таблиця 1 - Хімічний склад відвального шлаку виробництва силікомарганцю, %

Mn*	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	S	P	K ₂ O+Na ₂ O
13-18	45-50	12-19	2-5	6-9	0,4-0,7	0,8-1,3	0,004-0,010	2-5

* - у перерахунку на чистий марганець із MnO .

В системі MnO-SiO_2 (рис. 1) існує дві сполуки $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ (70,92% MnO ; 29,08% SiO_2) і $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ (54,19% MnO ; 48,81% SiO_2). Обидва силікати марганцю відомі в природі як тефроїт ($2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$) і родоніт ($\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$). Температура плавлення $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ 1345⁰С. Силікат $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ при 1291⁰С зазнає перитектичне перетворення.

По діаграмі стану системи MnO-SiO_2 (рис. 1) у шлаці увесь MnO зв'язаний у силікати (тефроїт – $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ і родоніт – $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$). Найбільше вірогідною формою існування марганцю в силікомарганцевому шлаці для хімічного складу, представленого в табл. 1 є силікати марганцю виду MnSiO_3 і Mn_2SiO_4 і вільний SiO_2 .

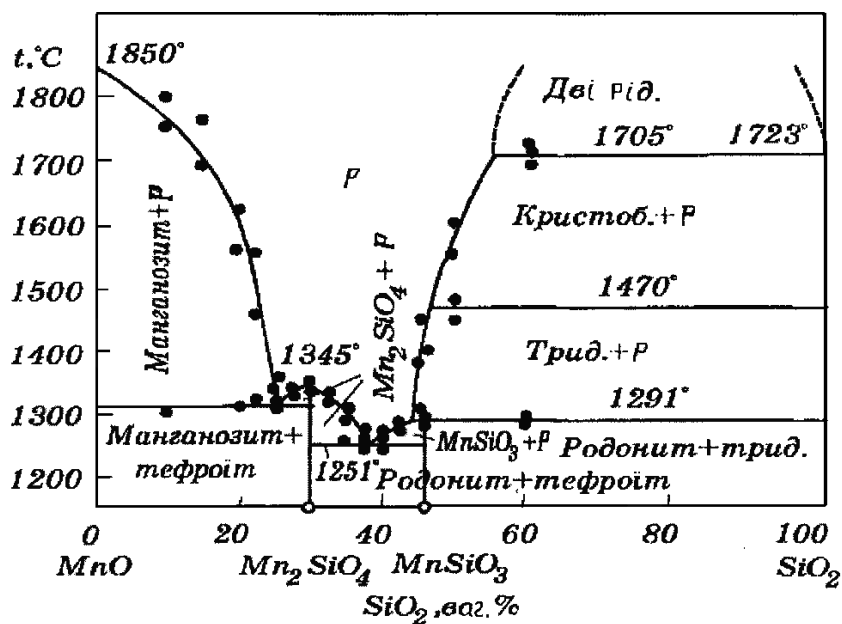


Рисунок 1 - Діаграма стану MnO–SiO₂

В роботі [6] сказано, що відвальний шлак після виплавки силікомарганцю МнС17 має наступний склад: 14-19% Mn; 43,5-46,8% SiO₂; 6,9-9,0 % Al₂O₃; 15,5-16,5% CaO й 4-5% MgO. Його гранулюють із одержанням високоякісної шлакової пемзи або використовують як сировину для виготовлення декоративних облицювальних плиток і ізоляторів. При виплавці МнС26 чистого по вуглецю отримується шлак наступного складу: 3,2-4,5% Mn; 43-47% SiO₂; 22-30% CaO; 12-16% Al₂O₃; 6-10% MgO; 0,3-0,7% FeO і ~3,5% С.

Автором роботи [7] показано, що температура силікомарганцю на випуску 1500⁰С, у той час як для вуглецевого феромарганцю вона не перевищує 1350⁰С. Крім високої температури, для успішного відновлення кремнію необхідна висока концентрація кремнезему в шлаках, тобто робота на кислих шлаках (43-45% SiO₂; 20-25% MnO; 10-12% CaO; 10-12% Al₂O₃; 1-1,5% FeO; 1-1,5% MgO; 0,03% P₂O₅). Кратність шлаку становить 0,6-0,7. Витяг марганцю становить 69-71%.

За даними роботи [8] MnO являє собою дірочний напівпровідник, а не електроліт. Експериментально підтверджена наявність мікрогруповань у

розплавах системи MnO–SiO₂, які мають важливе наукове значення, оскільки дозволяють правильно інтерпретувати такі властивості цих розплавів як електрична провідність, поверхневий натяг, а також ряд термодинамічних властивостей. Однак згідно із цими дослідженнями електрична провідність таких шлаків не перевищує 0,1 Ом⁻¹·мм⁻¹ при 1100⁰С, а поверхневий натяг становить 400 мН/м.

1.3 Способи переробки шлаку силікомарганцю

Основна маса металургійних шлаків накопичується у відвалах, що створюють екологічно шкідливі новотворення, які називають останнім часом техногенними родовищами. Ресурсну цінність цих родовищ не можна оцінювати звичними категоріями вмісту в них корисних компонентів, оскільки виділення цих компонентів украй утруднене, і вони минають стандартні операції поділу за допомогою існуючих технологічних процесів. Тому пошук ефективного технічного розв'язання, пов'язаного з переробкою та утилізацією шлакових відвалів різних виробництв є досить актуальною проблемою.

З метою ресурсо- і енергозбереження, а також поліпшення екологічної обстановки широко використовуються технології, що передбачають переробку та утилізацію відходів виробництва для підвищення ефективності використання сировини в металургійному переділі.

Досить цінним для металургії технологічним матеріалом можуть бути феросплавні шлаки, основними складовими яких є невідновлені оксиди провідних елементів. Найбільша кількість шлаків утворюється при виробництві феромарганцю та становить близько 57% від загального виходу феросплавних шлаків. При виробництві марганцевих феросплавів зі шлаками втрачається до 31% марганцю. Причому основна частка марганцю (22,2%) втрачається з відвальними шлаками.

На даний час проведена досить велика кількість досліджень по вивченню доцільності повторної переробки металургійних шлаків в агломераційному,

доменному, сталеплавильному та феросплавному виробництвах, що є більшим резервом підвищення наскрізного витягу цінних хімічних елементів і зниження їх втрат з відвальними шлаками. Частина шлаків від виробництва марганцевих, титанових, хромових, вольфрамових і інших феросплавів довідновлюється, використовується для забезпечення необхідних властивостей покривного шлаку при виробництві сталі і її дифузійного розкислення, а деякі шлакові відходи застосовуються в агломерації та доменному процесі [9].

Для використання в доменному виробництві щебеню та піску наприклад, зі шлаку силікомарганцю повинні відповідати наступним вимогам: розмір зерен щебеню 10-100 мм (на вимогу споживачів 10-20, 20-40, 40-70, 20-100 і 0-150 мм), розмір зерен піску 0-10 мм (на вимогу споживачів 0-5 і 5-10 мм).

При використанні в доменній плавці шлаку силікомарганцю, що містить 7% сплаву, знижується собівартість виплавки чавуну. Заміна марганцевої руди (Mn 27,6%; Fe 3,6%; SiO₂ 32,9%; CaO 5,08%) шлаками виробництва силікомарганцю (Mn 15,97%; Fe 2,06%; SiO₂ 33,06%; CaO 34,08%) у кількості 45,5 кг/т агломерату призводить до зниження витрати марганцевої руди на 32,7 кг/т і флюсу на 12,1 кг/т готового агломерату. Вихід дрібної фракції 0-5 мм при цьому скорочується з 14,7 до 13,8%, питома продуктивність агломашины збільшується на 3,5%, а виплавка чавуну на такому агломераті дає позитивний економічний ефект за рахунок зниження витрати марганцевої руди, флюсу й поліпшення якості агломерату.

Додавання в агломераційну шихту гранульованих шлаків феромарганцю та силікомарганцю при будь-якій кількості концентрату в шихті поліпшує якість агломерату, знижуючи в ньому вміст дріб'язку фракції 0-5 мм на 1,0-2,8%, що не тільки компенсує перевитрата коксу від збільшення виходу шлаків, але й дозволяє одержати деяку економію коксу [48, 66].

Одним з ефективних напрямків використання шлаку силікомарганцю є одержання шлаколитої продукції для заміни металу, вогнетривких матеріалів і бетонів. Завдяки своїй зносостійкості та термостійкості, а також екологічній і гігієнічній нешкідливості наплавлення зі шлаколита широко застосовується в

трубопроводах різних діаметрів для транспортування абразивних матеріалів (піску, вугілля, щебенів, шлаків, солі й ін.).

Використання в сталеплавильному виробництві шлаку виплавки марганцевих сплавів дозволяє значно скоротити витрату дефіцитних феросплавів і поліпшити техніко-економічні показники сталеплавильного процесу. Найбільший інтерес у цьому плані представляють ковшові залишки шлаку, які містять до 20-30% марганцю. Промислові випробування показали принципову можливість застосування в конвертерній плавці ковшових залишків шлаків при виплавці всього сортаменту сталі практично з безмарганцовистого (Mn менш 0,05%) вуглецевого напівпродукту, а також для легування сталі в ковші замість стандартних марганцевих феросплавів [10].

В роботі [70] був досліджений вплив низьких температур на ефективність використання магнітної сепарації для збагачення шлаків силікомарганцевого виробництва. Аналіз результатів експериментів показує, що запропонований метод дозволяє зробити збагачення шлаків силікомарганцевого виробництва по вмісту марганцю на $30,5 \div 66,47\%$. Максимальне збагачення характеризує температурний інтервал $-150 \div -100^{\circ}\text{C}$ при цьому вміст марганцю зростає з 17% до 28,3%, тобто на 66,47%. Досягнутий в результаті збагачення вміст марганцю в сировині відповідає його вмісту в промислових марганцевих рудах, які можуть використовуватися у феросплавному виробництві.

В роботі [71] спосіб переробки силікомарганцевого шлаку припускав переплаву його в суміші з відновником у мідеплавильній електродуговій печі ДМ-0,5. Для переплаву відвального шлаку використовували шихту наступного складу: шлак – 300 кг, вугілля худе – 20 кг, вапняк – 40 кг, сталева обрізь – 14 кг. Шихту ретельно перемішали та засипали в електропіч. Середній вміст марганцю у вихідному шлаці склав 13,6% (17,6% MnO).

В результаті переплаву шлаку отримано 17 кг сплаву з вмістом марганцю 21%. Розрахунковий ступінь відновлення марганцю склав близько 9%. За час роботи печі було витрачено 400 кВт·год електроенергії, що свідчить про дуже низьку ефективність даного способу.

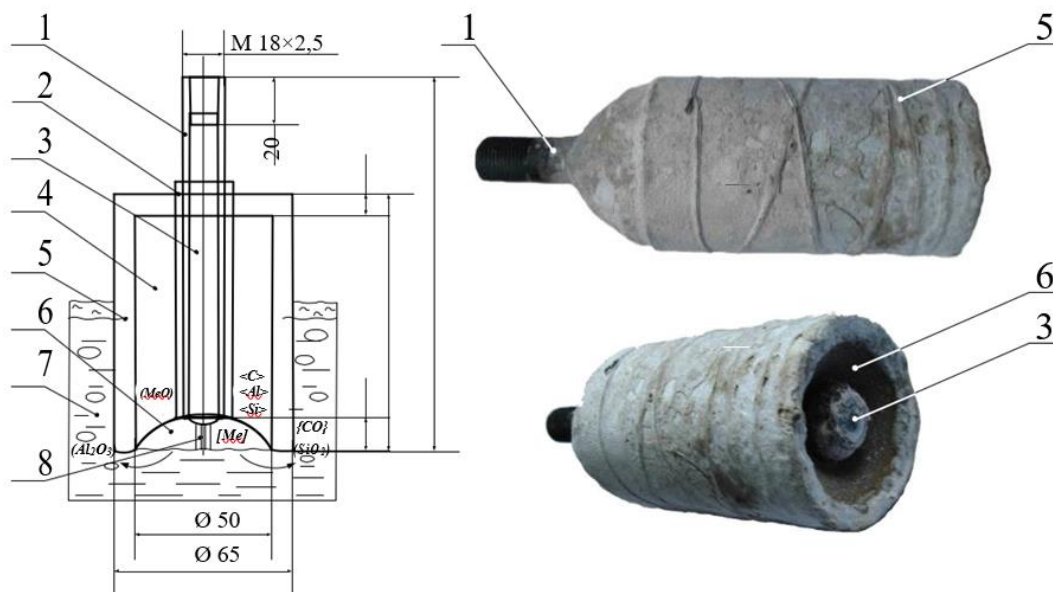
В роботі [11] запропонований спосіб термографічної кускової сепарації сировини. При опроміненні багатокомпонентної речовини Свч-енергією, окремі його складові поглинають різну кількість енергії, а, отже, нагрів їх буде не однаковим. Крім того, поширення Свч-енергії в речовині також визначається його властивостями, що сприяє виборчому нагріванню.

В роботі [12] розглянута технологія переробки відвальних шлаків від виробництва марганцевих і крем'янистих феросплавів для витягу з них марганцю та одержання феросплаву високої якості по вмісту фосфору. У способі змішують марганецьвмісні відвальні шлаки та шлаки від виробництва феросиліцію і здійснюють відновлення оксидів марганцю карбідом кремнію, що присутній у шлаках від виробництва феросиліцію, при цьому кількість карбіду кремнію в суміші шлаків на 10-50% більше, ніж необхідно по стехіометрії на повне відновлення оксиду марганцю. Переробка відвальних шлаків включає відновлення в електропечі оксидів марганцю в суміші чотирьох шлаків: від виробництва силікомарганцю, металевого марганцю, феромарганцю та феросиліцію, взятих у певних співвідношеннях, що забезпечують відновлення провідного елемента та одержання заданого складу металу, який відповідає вимогам стандарту. Відновником є карбід кремнію шлак феросиліцію. Переробку шлаку ведуть у рудновідновних печах. Випуск металу та шлаку здійснюють у каскадно встановлені ковші. Температура розплавів на випуску залежно від складу сплаву, що виплавляється коливається від 1430 до 1570°C. Проведений баланс плавов показав, що в сплав додатково перейшло в середньому від 23 до 35% марганцю, а кратність шлаку склала 2,1.

В роботах [13] запропонований спосіб позапічної десульфурації чавуну магнієм і кальцієм, що відновлюють з магнезиту, доломіту та вапна, які входять до складу спеціальних рудновідновних блоків. Процес відновлення реалізують в умовах низькотемпературної плазми дугового розряду зануреного в об'єм залізовуглецевого розплаву на 150-300 мм. Запропонована технологія (рис. 2) показала свою високу ефективність і дозволяє сполучити два важливі технологічні періоди позапічної обробки – рафінування та нагрівання розплаву.

Технологія дугового глибинного відновлення (ДГВ) елементів відносно нова та вимагає проведення цілого комплексу додаткових фундаментальних досліджень для вдосконалення її й підвищення ефективності.

Одним з основних і актуальних питань яке виявилось невирішеним в роботах [14], є дослідження можливості використання методу ДГВ для витягу не тільки кальцію та магнію, але й інших корисних елементів безпосередньо в рідкий метал для його розкислення, легування, модифікування та рафінування.



- 1 – сталевая трубка $\text{Ø}18 \times 2,5$ мм (Ст3); 2 – електроізоляція електрода (азбест, що пропитується алюмофосфатом); 3 – вуглецева серцевина (бій графітованих електродів, кам'яновугільний пек і глинозем у співвідношенні 7:2:1); 4 – рудно-відновна суміш (магнезит, алюміній, зв'язка кам'яновугільного пеку співвідношенні 3,07:1:0,38); 5 – інертна оболонка (80% шамот, 10% глина, 10% алюмофосфатна зв'язка); 6 – «пускова» порожнина;
7 – залізовуглецевий розплав; 8 – електрична дуга

Рисунок 2 - Схема дугового глибинного відновлення елементів

Найбільший інтерес для технології ДГВ представляють шлаки й шлами, що утворюються на різних етапах виробництва сталі й феросплавів, відносно бідні по вмісту основного компонента руди, що не знаходять застосування у виробництві лігатур, дрібнодисперсні фракції сировини, використання яких у виробництві феросплавів обмежене, відпрацьовані вогнетривкі матеріали

утримуючі оксиди легуючих компонентів у кількостях, співмірні з концентрацією їх у промислово використовуваних рудах.

Серед металургійних відходів певний інтерес для технології, що розглядається представляють марганецьвмісні матеріали (табл. 2), кількість

Таблиця 2 - Вміст основних компонентів у різних марганецьвмісних відходах

Матеріал	Вміст основних компонентів, %					
	MnO	CaO	SiO ₂	MgO	FeO	Al ₂ O ₃
Шлаки:						
електротермічного виробництва металевого марганцю	18-21	43-44	28-30	~ 4	0,2	
плавки середньовуглецевого феромарганцю флюсовим методом	27-29	28-30	33-36	1-1,5	до 1	1-1,5
вилавки силікомарганцю марок МнС 14 – 20	20-25	12-19	45-50	2-5	0,4-0,7	6-9
низькофосфористий високомарганцевий	62-66	3,5-5	25-27	1-2	0,2-0,6	2-4
виробництва високовуглецевого феромарганцю	40	6	29	1,5	0,8	8
високовуглецевого феромарганцю, що одержують флюсовим способом	15-22	36-41	33-34	3-4		
виробництва середньо- і низьковуглецевого феромарганцю	27-30	33-36	28-30	1-1,5	~1,0	1-1,3
виробництва металевого марганцю	19,5	46,5	28,8	3	0,2	2
відвальний при виробництві феровольфраму	30,39	16,4	45,12	0,52	0,5	2,8
Шлами:						
хвостосховищ	11-29	1-6	39-73	до 2,2	1,7-7,7	2-13,3
виробництва доменного феромарганцю	20	17,4	15,5	1,6	9	11

яких є найбільшим у порівнянні з кількістю відходів, що утворюються при виробництві інших видів феросплавів, а вміст марганцю в деяких з них перевищує вміст у марганецьвмісній руді.

Крім того, для насичення розплаву марганцем можна використовувати подрібнену до фракції мінус 1 мм Нікопольську марганцеву руду сортів А і І із вмістом марганцю більш 47%, менш 0,15% Р. До складу суміші можна вводити

багатий марганцевий шлак виплавки вуглецевого феромарганцю та здрібнене відсівання вуглецевого феромарганцю, що сприяє повному переходу марганцю в сталь. Слід зазначити, що присутній у руді та шлаках кремнезем відновлюється разом з оксидами марганцю та насичує розплав кремнієм.

Особливість технології одержання марганцю полягає в порівняно низькому наскрізному корисному його використанні, що не перевищує 50-52% від заданого, що є головною причиною високої питомої витрати електроенергії, шихтових матеріалів і порівняно високої собівартості марганцю. Низький витяг марганцю з концентратів у товарний метал пояснюється більшими втратами марганцю з відвальними шлаками, в основному на стадії одержання металевого марганцю. Вміст оксиду марганцю у відвальному шлаці силікомарганцю (у перерахунку на марганець) становить 14-16%, тому і пояснюється той факт, що перехід марганцю в товарний метал на цій стадії не перевищує 60-63%.

Технологія витягу кошовних елементів з бідної й відвальної сировини методом ДГВ вимагає відпрацювання для можливості її практичного використання. Проведені дослідження підтверджують принципову можливість витягу елементів таким способом. Але енергоємність такого витягу й трудомісткість можуть бути більше, ніж у традиційній феросплавній промисловості. Для одержання витягнутих елементів потрібна попередня трудомістка підготовка бідної сировини: здрібнення, просів, виготовлення з бідної сировини дугових блоків, електродів для дугових блоків.

Основними перевагами дугового глибинного відновлення домішок металургійних відходів і вторинних матеріалів є:

- зниження витрати свіжої шихти та утилізація екологічно шкідливих матеріалів;
- використання для відновлення елементів тепла металевого розплаву та рідкого заліза в присутності, якого значно підвищується ефективність відновлювальних процесів. У ряді випадків температура плавлення сплаву із залізом нижче температури плавлення відновлюваного елемента, отже, реакція

може протікати при більш низькій температурі;

- забезпечення високого ступеня витягу корисних елементів безпосередньо в металевий розплав, минаючи стадії видобутку та збагачення руди, процеси одержання феросплавів, значного зниження витрат, пов'язаних з транспортуванням, складуванням і зберіганням матеріалів, а також будівництвом великих підприємств оснащених різного роду матеріало- і енергоємним устаткуванням;

- можливість концентрації великої енергії електричної дуги в відносно малому об'ємі;

- можливість переробки й утилізації металургійних відходів відносно бідних по вмісту базових компонентів з метою розкислення, рафінування та мікролегування металу;

- можливість організації одночасного відновлення елементів і більш ефективного нагрівання металу заглибленою електричною дугою;

- перспективність створення комбінованих блоків, що дозволяють легувати метал декількома елементами одночасно, а також забезпечувати його рафінування від шкідливих домішок.

1.4 Основні технологічні параметри відновлення марганцю при одержанні марганцевистих феросплавів

Для успішного протікання процесу відновлення марганцю потрібно задати певні умови, обумовлені термодинамічними та кінетичними параметрами. Тому необхідно проаналізувати термодинамічні умови та параметри традиційних технологічних схем руднотермічного відновлення марганцю при одержанні марганцевистих феросплавів.

В феросплавному виробництві в якості відновників традиційно застосовують вуглець і деякі метали, які мають більшу спорідненість до кисню, ніж елементи, що підлягають відновленню. Найбільше поширення з

металотермічних процесів одержали силікотермічний та алюмінотермічний.

Вуглецем можуть відновлюватися оксиди практично всіх елементів при високих температурах процесу, тому що хімічна спорідненість його до кисню з підвищенням температури збільшується. Вуглець має невисоку вартість, при цьому можливе використання вуглецевих матеріалів різного походження. До основних недоліків вуглетермічного відновлення відноситься утворення карбідів елементів, що при невеликій концентрації кремнію призводить до підвищеного вмісту вуглецю в сплаві, а також підсилює ендотермічність процесу.

Кремній широко використовується для відновлення Cr, Mn, Mo, W, V і ін. Крім того він може відновлювати елементи, що володіють більш високою у порівнянні з ним хімічною спорідненістю до кисню. При силікотермії задовільний витяг провідного елемента досягається введенням у шихту надлишкової кількості кремнію, при цьому утворюються металеві розчини системи Si-Me-Fe, а кінцевий продукт одержують із високою концентрацією кремнію (силікотермічний силікокальцій і ін.). Відновлення оксидів кремнієм супроводжується виділенням тепла, якого, як правило, недостатньо для ведення позапічного силікотермічного процесу, тому застосовують електропечі невеликої потужності. Кремній як відновник має наступні недоліки:

1. Внаслідок утворення кремнезему збільшується кількість шлаку, при цьому зростає активність SiO_2 , виникають міцні силікати нижчих оксидів провідного елемента та подальше відновлення можливе при введенні в шлак (шихту) оксидів з основними властивостями;
2. При температурах виплавки феросплавів кремній утворює з металами розчини, що володіють негативними відхиленнями від властивостей ідеальних розчинів, що свідчить про міцність зв'язку Me-Si і утрудняє одержання сплавів з низькою концентрацією кремнію;
3. Висока вартість.

До переваг алюмінотермічного процесу відноситься:

- відновлення оксидів металів, що мають високу міцність при задовільному

витягу їх із шихти;

- відновлення оксидів і одержання сплавів і технічно чистих металів з низькою концентрацією вуглецю та домішок кольорових металів;

- простота апаратурного оформлення процесу, невеликі капітальні витрати;

- ведення процесу в горні, що нахилиється, з випуском шлаку і металу;

- можливість попереднього розплавлення оксидів і флюсів в електропечі, що дозволяє значно інтенсифікувати процес і зменшити витрату алюмінію;

- використання високоглиноземистих шлаків для одержання синтетичних шлаків, а також клінкера високоглиноземистого цементу;

- можливість використання в шихті значної кількості металевих відходів металів і сплавів (металотермічний переплав);

- простота одержання, зберігання та застосування алюмінієвого порошку.

До недоліків алюмінотермічного процесу відносяться:

- висока вартість і дефіцитність первинного алюмінію;

- можливість утворення нижчих оксидів провідних металів, зменшення термодинамічної ймовірності відновлення оксидів і витягу металів із шихти;

- утворення високоглиноземистого шлаку з високою в'язкістю, викликає втрати відновленого металу у вигляді корольків.

У процесі плавки необхідно створити такі умови, які сприяють відновленню елементів, що входять до складу феросплаву, і перешкоджають відновленню сторонніх окислів, особливо тих, які містять шкідливі для даного феросплаву елементи. У якості відновника слід використовувати такий елемент, який в умовах виплавки феросплаву утворює більш міцний окисел, ніж елемент, що підлягає відновленню.

Так, наприклад, при відновленні закису марганцю кремнієм по реакції $2\text{MnO} + \text{Si} = 2\text{Mn} + \text{SiO}_2$, не весь закис марганцю відновлюється. Невідновлений закис марганцю утворює із продуктом відновлення (кремнеземом) шлак, а невитрачена частина кремнію сплавляється з марганцем, забруднюючи його непотрібним елементом. Якщо ж закис марганцю

відновлюється алюмінієм по реакції $3\text{MnO} + 2\text{Al} = 3\text{Mn} + \text{Al}_2\text{O}_3$, реакція протікає значно повніше, марганець, що утворюється, містить мало алюмінію, а шлак містить мало закису марганцю. Повноту відновлення окислів при металотермічних процесах можна також збільшити шляхом зменшення активності оксиду, що утворюється. При силікотермічних процесах це досягається шляхом додавання в шихту вапна. Окис кальцію утворює із кремнеземом силікат кальцію, що зменшує активність кремнезему.

При металотермічних реакціях зміна ентропії невелика та можливість реакцій визначається знаком теплового ефекту. При вуглетермічних реакціях ентропія сильно зростає, тому при досягненні високої температури ізобарний потенціал реакції досягає нуля, а при більш високій температурі він стає негативним. Така температура є нижчою температурою, при якій можливе протікання реакції.

Найбільше поширення для виробництва феросплавів одержали вуглетермічні процеси. Вуглець є універсальним відновником. Змінюючи температуру процесу, можна за допомогою вуглецю відновити усі окисли, включаючи такі міцні окисли, як кремнезем і глинозем. Вуглетермічним способом одержують феромарганець, ферохром, а також крем'янисті феросплави.

За даними роботи [15] серед основних схем механізму відновлення оксидів металів вуглецем можна виділити наступні:

1. Двохланкова схема механізму, у тому числі і для рідких систем.

Згідно із цією схемою, кінетичні труднощі у твердофазній взаємодії в системі $\text{Me}_x\text{O}_y + \text{C}$ знімаються за рахунок участі в процесі газової фази. Ця схема одержала експериментальні підтвердження в роботах, що дозволило розглядати її як узагальнену схему всіх реакцій прямого відновлення;

2. Відновлення через дисоціацію (схема Таммана) для діапазону маломіцних оксидів у їхньому ряді по кисневому потенціалу;

3. Відновлення за електрохімічною схемою, коли роль електроліту грає тверда або рідка оксидна (рудна) фаза для двовалентного металу;

4. Випаровування оксиду металу і його взаємодія із твердим вуглецем;
5. Безпосередня контактна взаємодія оксиду металу із твердим вуглецем, з дифузією реагентів через шар продуктів реакції, що утворився;

З вуглецем марганець утворює карбіди Mn_3C і Mn_7C_3 , із кремнієм – силіциди Mn_2Si , $MnSi$ і Mn_2Si_3 [36-38, 50]. Силіциди марганцю є більш міцними сполуками, ніж карбіди, тому кремній витісняє вуглець у феромарганці. Чим вище вміст кремнію у феромарганці, тим менше розчинність вуглецю в ньому. Розчинність вуглецю зменшується також при зниженні температури. З фосфором марганець утворює фосфіди Mn_2P і MnP , з киснем – оксиди MnO ($T_{пл.} = 2058 \text{ K}$), Mn_3O_4 ($T_{пл.} = 1863 \text{ K}$), Mn_2O_3 ($T_{пл.} = 1620 \text{ K}$) та MnO_2 ($T_{пл.} = 1120 \text{ K}$).

Можливість використання того або іншого відновника визначає теоретична температура початку відновлення. У таблиці 3 представлені теоретичні температури початку карботермічного відновлення марганцю з його оксиду.

Таблиця 3 - Термодинамічні умови відновлення марганцю

Реакція	ΔG^0 , Дж/моль	$T_{пв.}, ^\circ\text{C}$	$T_{пв.}, \text{K}$
$MnO + C = Mn + CO$	$\Delta G^0 = 272745 - 160,35 \cdot T$	1428	1701
$3(MnO) + 3\langle C \rangle = 3[Mn] + 3\{CO\}$	–	1420	1693
$(MnO) + \langle C \rangle = [Mn] + \{CO\}$	$\Delta G^0 = 290786 - 173,466 \cdot T$	1400	1673
$(MnO) + \langle C \rangle = [Mn] + \{CO\}$	$\Delta G^0 = 289266 - 173,265 \cdot T$	1397	1670

За даними роботи [15] пряме відновлення протікає локально на границі розподілу оксид-вуглецевий відновник, минаючи етапи сублімації та дисоціації оксиду. Воно стає можливим внаслідок наявності на поверхні твердих оксидів і відновника активних центрів. При цьому чим краще адгезійні властивості вуглецевого відновника, тим більше ймовірно протікання реакції.

При поясненні механізму взаємодії манганозита із твердим вуглецем застосовують два підходи. У першому випадку, коли початкові реагенти знаходяться у твердому стані, реакція відновлення протікає в місцях безпосереднього контакту відновника з оксидом. Після утворення рідкого продукту реакції – марганцю, він розчиняє вуглець, який дифундує до поверхні

оксиду.

Температура початку відновлення оксиду марганцю MnO вуглецем при $P_{CO} \sim 1$ атм. близька до 1593 К, що значно нижче крапки плавлення марганцю (2115 К). Оскільки швидкості розчинення вуглецю в металах великі, він утворює з відновленим марганцем розчини, близькі по складу до насичених. Поява рідкої фази повинна суттєво поліпшувати поверхню контакту відновлюваного оксиду з вуглецем і збільшувати швидкість процесу.

В роботах [16,17] на підставі порівняння не концентрацій, а градієнтів хімічних потенціалів, показано, що термодинамічно рівноправні шляхи відновлення оксиду марганцю – MnO як оксидом вуглецю, так і шляхом термічної дисоціації оксиду марганцю. Відзначається, що шляхом підготовки шихти по крупності можлива значна інтенсифікація відновлення. Подрібнення відновника виявляє додатковий позитивний вплив на процес, тому що одночасно збільшується його реакційна здатність.

Дослідження впливу розміру шихтових матеріалів, виду відновника та зв'язування, а також температури на ступінь відновлення оксиду марганцю проведено в роботах і встановлено, що:

- відновлення оксидів марганцю з їхніх сумішей з оксидами заліза починається переважно після відновлення оксидів заліза;
- швидкість процесів відновлення залежить від розміру шихтових матеріалів і, більшою мірою, від розміру часток графіту;
- використання вугілля замість графіту в якості відновника та органічного зв'язування (сланцевого масла) замість цементу значно інтенсифікує процес відновлення;
- відновлення вищих оксидів марганцю до нижчих залежить від законів термічного розкладання, при подальшому відновленні нижчих оксидів до металу зберігаються встановлені вище закономірності;
- при пошаровому засипанні відновника та оксиду ступінь відновлення в середньому в 2 рази менше, ніж при перемішуванні, за той же період часу.

Крім того, здатність вуглецю до участі у фізико-хімічних перетвореннях

визначається ступенем разупорядкованості його структури, характером зв'язку між атомами, розмірами кристалітів, пористістю, і наявністю домішок (складу металів, мінералів, кисню, водню).

В зв'язку зі зростаючим дефіцитом коксу та широкою поширеністю вугілля значний інтерес представляє застосування останніх у якості твердого відновника. Як відомо, органічна маса незрілих сортів палива характеризується більшим вмістом летючих продуктів і високим ступенем разупорядкованості решітки. Цими особливостями визначається висока реакційна здатність вугілля.

Важливу роль при витягу елементів з їхніх оксидів відіграє кількість відновника, що використовується. У роботах [6, 8] розглянутий вплив надлишкової кількості відновника на хід технологічного процесу. При нестачі відновника знижується в сплаві вміст кремнію й підвищується концентрація фосфору, збільшується глибина посадки електродів у шихті, підвищуються витрати марганцю в шлаці, зменшується продуктивність печі, а також підвищується питома витрата електроенергії. Збільшення вмісту відновника в шихті при виробництві феромарганцю трохи знижує вміст марганцю в шлаці і збільшує відновлення кремнезему, а також витрати марганцю випаровуванням через зменшення глибини посадки електродів у шихті, що супроводжується збільшенням питомої витрати електроенергії.

При надлишку відновника в шихті він не повністю витрачається на процеси відновлення, що призводить до накопичення коксу та карборунду в горні печі. У результаті електричний опір шихти між електродами значно зменшується, а сила струму збільшується. Це призводить до утворення зон високих температур у матеріалах, розташованих між електродами та відбувається переміщення електродів і високотемпературної зони вгору. Підвищити електричний опір рудовідновної суміші можна введенням до її складу матеріалів, що утримують оксиди з високим електроопором MgO , Al_2O_3 , CaO й ін. Спосіб дугового глибинного відновлення елементів, який можна використовувати для витягу марганцю з феросплавних шлаків подібний процесу шлакового переплаву. Автор роботи [18] відзначає, що при введенні

оксидів з високим електроопором шлак добре зберігає тепло, забезпечуючи високі швидкості переплаву та низьку питому витрату енергії на одиницю маси переплавленого металу, а при використанні технології дугового глибинного відновлення дозволить виключити пробої через рудну частину, знизити втрати енергії через рудновідновну суміш і зконцентрувати підведену потужність у зоні горіння електричної дуги. Однак шлак, що містить велику кількість таких оксидів має високу температуру ліквідус, що викликає необхідність реалізації процесів відновлення при більш високих температурах.

Вплив вмісту MgO в діапазоні 4,5-22,8% на ступінь витягу марганцю досліджено в роботах . Результати проведених досліджень дозволили зробити наступне, що заміна CaO на MgO у шлаках виробництва силікомарганцю підвищує температуру ліквідус і, отже, процесу в цілому. Крім того, введення в шихту магnezиту підвищує ступінь витягу марганцю в силікомарганець і забезпечує більш низький вміст MnO в шлаках (8,5%). Заміна від 6,0 до 12,0% CaO в шлаках потрійної системи CaO-Al₂O₃-SiO₂ на MnO зменшує температуру ліквідусу, а заміна від 5,0 до 10% CaO на таку ж кількість MgO має прямо протилежний ефект.

За даними роботи [9] залежність вільної енергії реакцій відновлення MnO від температури, яка показана на рисунку 3, свідчить, що відновлення до карбїду марганцю має переважний розвиток.

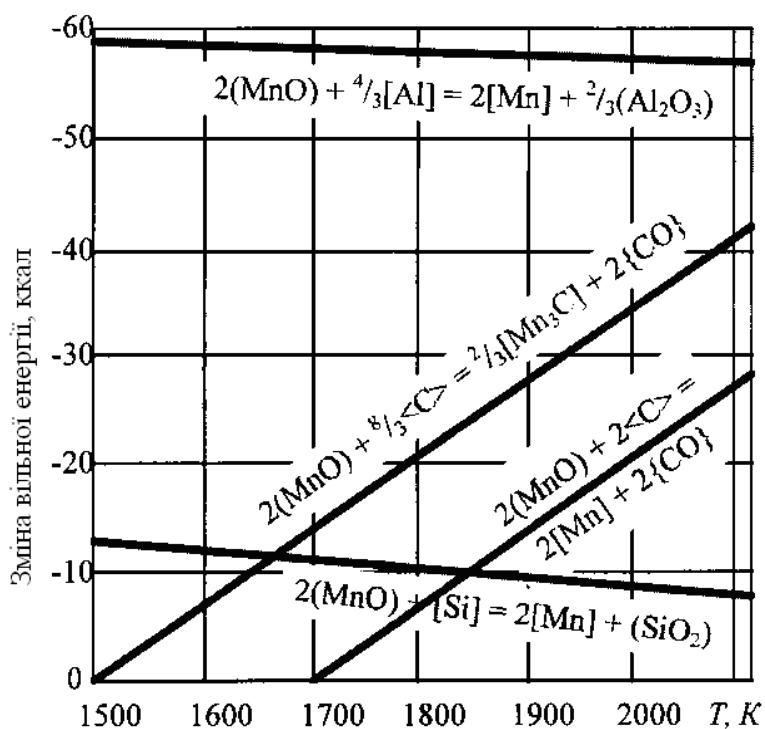


Рисунок 3 - Залежність вільної енергії реакції відновлення MnO від температури

При плавці високовуглецевого феромарганцю в процесах відновлення найбільшу роль відіграє MnO, тому що вищі оксиди марганцю при високих температурах дисоціюють до MnO. Крім того, у шлаках силікомарганцю марганець зв'язаний у силікати та відновлення його із цього шлаку вимагає більш високих температур.

В присутності вапна вже вище 1000 K можлива сумарна реакція $4(\text{MnSiO}_3) + 4(\text{CaO}) + 5\langle\text{C}\rangle = [\text{Mn}_4\text{C}] + 4(\text{CaSiO}_3) + 4\{\text{CO}\}$ або реакція $4(2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2) + 12\langle\text{C}\rangle + 3(\text{CaO}) = 2[\text{Mn}_3\text{C}] + [\text{Mn}_2\text{Si}] + 3(\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2) + \{\text{C}\}$, яка протікає вище 1538 K. Таким чином, уведення в систему полегшує відновлення марганцю, одночасно зв'язуючи кремнезем і гальмуючи його відновлення. Зі збільшенням кількості $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ у шлаці підвищується активність MnO, тому марганець під основним шлаком може відновлюватися навіть при відносно низькому вмісті в ньому MnO.

На рисунку 4 і 5 наведені зв'язок між вмістом CaO та MnO в шлаці, вплив температури на вміст MnO в шлаці і основності агломерату на ступінь відновлення марганцю з марганцевої руди для доменного процесу.

Представлені на рисунку 4 дані підтверджуються результатами роботи [10] у якій вказується, що для карботермічного витягу марганцю із силікатів температура процесу повинна бути вище 1500°C .

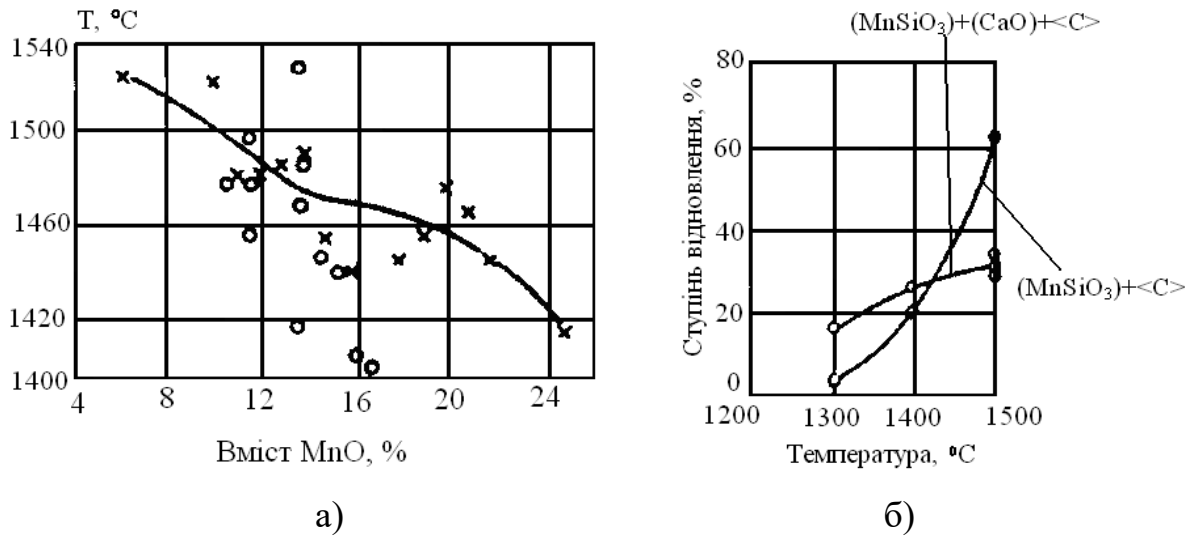


Рисунок 4 - Зв'язок між вмістом закису марганцю та температурою шлаку (а) (x – Запорізький завод; o – Нікопольський завод) і вплив вапна на ступінь відновлення марганцю та кремнію із силікату (б)

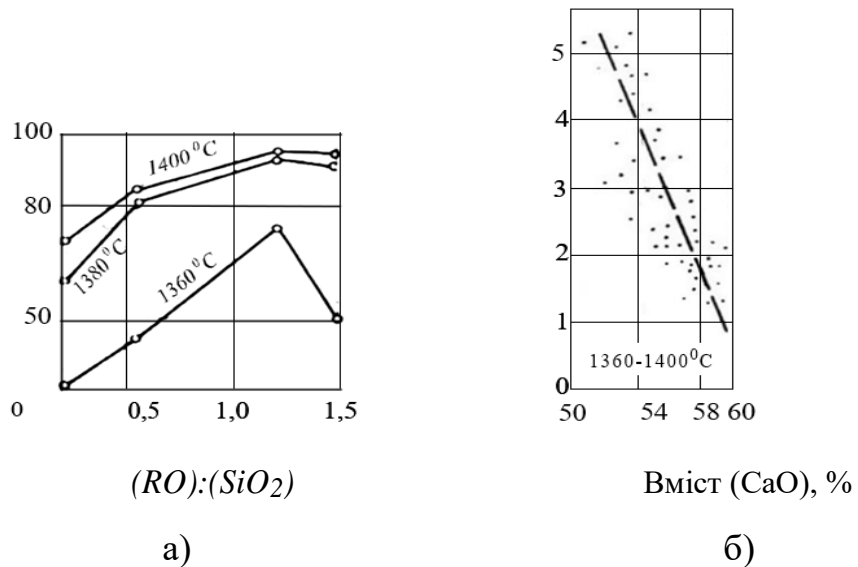
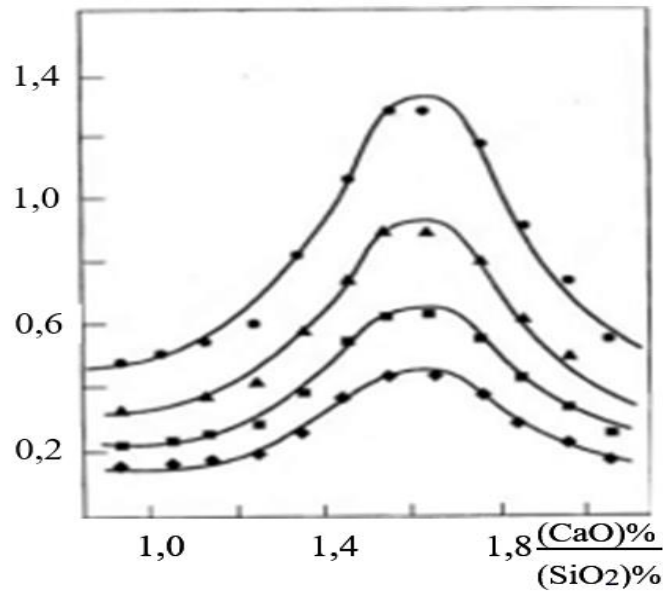


Рисунок 5 - Вплив основності агломерату на ступінь відновлення марганцю з марганцевої руди (а) і зв'язок між вмістом (CaO) і (MnO) у шлаках (б)

Вибору раціональної основності шлаків при силікотермічному одержанні металевого марганцю присвячені роботи [5, 6] в яких встановлено, що оптимальна основність повинна бути в діапазоні 1,4-1,8 (рисунок 6).



● – [Si] = 0,5%; ▲ – [Si] = 1,0%; ■ – [Si] = 1,5 %; ◆ – [Si] = 2%

Рисунок 6 - Залежність $K_{Mn,Si}$ від основності шлаку (CaO) / (SiO₂):

Основність шлаків виробництва товарного силікомарганцю не перевищує 0,60, що у свою чергу може утрудняти процеси відновлення марганцю. Автор роботи [37] стверджує, що залізну стружку включають у шихту, щоб розбавити концентрацію марганцю в сплаві, відновлення марганцю в присутності заліза полегшується. Додавання $Fe_{мет}$ викликає зменшення активності Mn у сплаві, що виходить у результаті відновлення, Fe-Mn-Снас, що сприяє збільшенню швидкості відновлення Mn зі шлаку.

2 ОСНОВНІ МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Технологія виготовлення рудно-відновних блоків

Конструктивно відновний блок ДГВ являє собою формований виріб із центрально розташованим електродом, що підводить струм і нанесений навколо нього рудно-відновною сумішшю, що представляє собою суміш силікомарганцевого шлаку з добавкою флюсу та відновника на зв'язуванні [19].

Для розробки ефективної технології витягу марганцю з силікомарганцевого шлаку вивчали вплив на її параметри: складу та конструктивних параметрів електродів, що підводять струм і блоку в цілому, температури оброблюваного розплаву, а також електроопору рудно-відновної суміші.

Конструктивні параметри блоку визначалися з розрахунку необхідного часу обробки (кількості елемента необхідного для розкислення-легування металу) і швидкості витрачання рудно-відновного блоку.

Для забезпечення оптимальних параметрів електрода, що підводить струм визначали:

- швидкість витрачання комбінованого електрода залежно від складу електродної суміші;
- діаметр електрода з розрахунку необхідної потужності, що підводиться та щільності струму;
- електроопір комбінованого електрода залежно від складу електродної суміші.

Для аналізу швидкості витрачання комбінованих електродів було досліджено вплив на неї добавки MgO , роду струму та полярності. У якості добавки утримуючої оксид магнію використовували магнезит ($MgO \geq 97\%$). З метою добору оптимального складу електродної суміші був проведений експеримент із двома точками по дослідженню швидкості витрачання комбінованих електродів від вмісту магнезиту в електродній суміші та зміни

сили струму на дузі. Розрахунки незалежних перемінних наведені у таблиці 4.

Таблиця 4 - Планування дослідів для визначення швидкості витрати електрода

№ п/п	Параметри	Вміст магнезиту (MgO), %	Сила струму (I), А
1	Основний рівень (0)	12,5	300
2	Одиниця варіювання	2,5	50
3	Верхній рівень (+1)	15	350
4	Нижній рівень (-1)	10	250
5	Точка 1 (+1,4142)	16,04	371
6	Точка 1 (-1,4142)	8,96	229
7	Кодове значення змінних	χ_1	χ_2

Досліди проводили з використанням джерела живлення ТІР-630, який має номінальний вихідний струм 630 А. Відповідно до плану експериментів було проведено 9 дослідів на стаціонарній установці для спалювання електродів на повітрі. У якості магнійутримуючого матеріалу застосовувалася магнезитова пудра. Набивання електродів робили при однакових умовах і технології виготовлення, після чого всі 9 електродів були зважені та обміряні.

Після спалювання комбінованих електродів, кожний окремо зважувався й вимірявся для розрахунків швидкості витрати електрода. Для визначення електроопору рудно-відновної суміші блоків ДГВ, використовувалася методика, наведена в роботі [20]. У даній роботі наведені результати дослідження залежності електроопору зразків у вигляді «таблеток» від різного їхнього хімічного складу та діаметру. Для виготовлення «таблеток» шлак, коксовий дріб'язок, кам'яновугільний пек і негашене вапно перетирали в порошок фракції менш 0,63 мм, а потім пресували.

В якості зв'язуючого для низькоосновних сумішей використовували рідке скло. При виготовленні блоків з високою основністю, яку забезпечує свіжеобпалене вапно у якості зв'язуючого використовували кам'яновугільний

пек. Дослідження електроопору робили для наступних зразків:

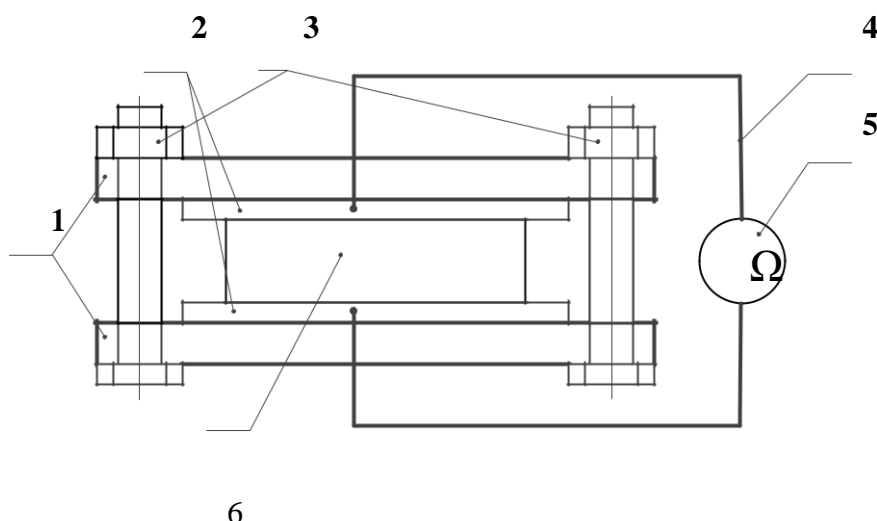
- шлак силікомарганцю та рідке скло;
- шлак силікомарганцю, коксовий дріб'язок і рідке скло;
- шлак силікомарганцю, негашене вапно для забезпечення основності 1,2

та 1,4, коксовий дріб'язок і кам'яновугільний пек.

Для виготовлення дослідних зразків у вигляді «таблеток» шлак, коксовий дріб'язок, кам'яновугільний пек і негашене вапно перетирали до фракції менш 0,63 мм після чого, при використанні у вигляді зв'язування рідкого скла, зразки пресували та сушили, а при використанні кам'яновугільного пеку пресували, а потім коксували.

Перед проведенням серії дослідів по визначенню електроопору зразків, виконаних у вигляді «таблеток» їх площини попередньо зачищалися для забезпечення паралельного розташування контактних пластин. Діаметр зразків коливався від 50 до 62 мм, а висота від 17 до 50 мм. Кількість дослідних зразків різної висоти та діаметру складала 40 шт. Для мінімізації похибки у вимірі електроопору для кожного зразка робили вимір досліджуваної величини не менш 3-х раз.

Схема виміру електроопору показана на рисунку 7.



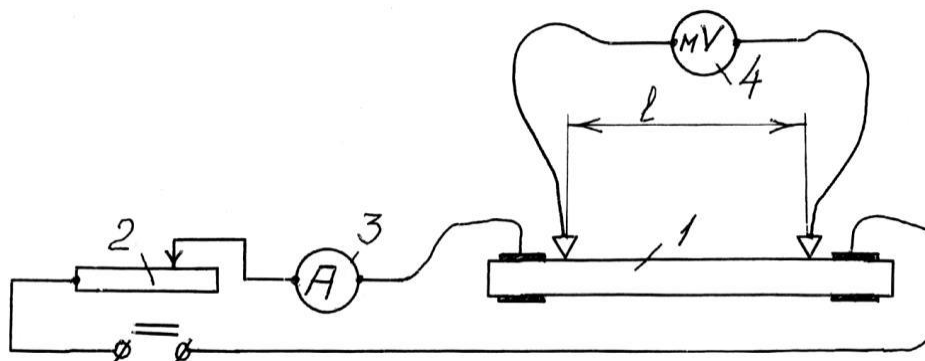
- 1 – несучі пластини дослідної установки (діелектрик); 2 – мідні пластини;
3 – притискні болти; 4 – сполучні дроти; 5 – омметр

Рисунок 7 - Схема виміру електроопору рудно-відновної суміші

Електродами слугували мідні пластини, які мали можливість рівномірно

підтискатися для забезпечення стійкого показання омметра ММВ.

Синхронна витрата блоку та електроду досягається добавкою в складі електродної суміші MgO. При цьому актуальним є дослідження впливу добавки магнезиту на електроопір. Дослідження впливу добавки магнезиту (до 30%) у складі електродної суміші на електроопір робили за схемою, наведеною на рисунку 8.



1 – комбінований електрод; 2 – реостат; 3 – амперметр; 4 – мілівольтметр

Рисунок 8 - Схема установки для визначення електроопору електрода

Комбінований електрод являє собою сталеву трубку $\text{Ø}18 \times 2,5$ з отворами $\text{Ø}1-2$ мм, виконаними в шаховому порядку із кроком ~ 15 мм, заповнену електродною сумішшю з добавкою магнезиту. Зі збільшенням довжини графітового електрода зростає його електроопір і втрати енергії на омичний розігрів, тому в даній роботі графітовий електрод був поміщений у металеву оболонку, яка дозволяє зменшити втрати потужності, що підводиться у реакційну зону.

Опір зразка визначали за законом Ома, ухвалюючи за вихідні дані показання мілівольтметра М2020 і амперметра Е365-1. Виміри виконували з використанням постійного струму, а також при різних значеннях його величини та відстані між токознімачами мілівольтметра 290 мм. Сила струму змінювалася до 200 А у зв'язку з сильним розігрівом контактних мідних клем при більших її значеннях, що вносить істотну погрішність у визначення

досліджуваного параметра.

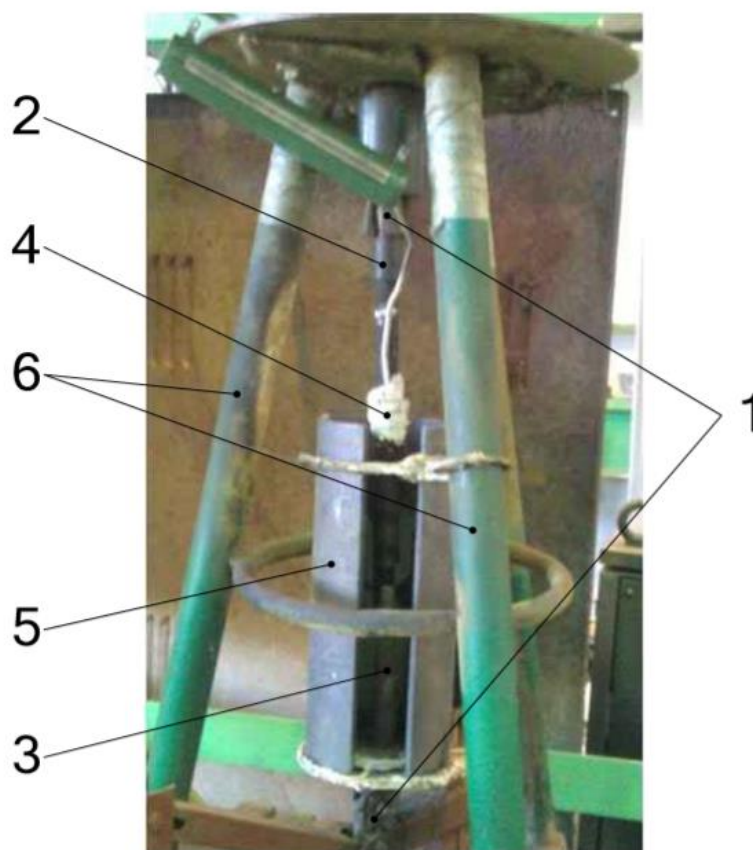
2.2 Обробка металевого розплаву методом ДГВ

Для розробки ефективної технології обробки металевого розплаву методом ДГВ марганцю проводили відпрацювання основних режимів витрачання електрода та усього відновного блоку.

Характер витрачання електрода на повітрі вивчали з використанням фотофіксації та відеофіксації процесу. При цьому враховувалися тимчасові та електричні (час, сила струму, напруга) параметри горіння дуги на комбінованому електроді. Відпрацювання технологічних режимів проводилося на установці (рисунок 9), що дозволяє міняти полярність при роботі на постійному струмі, а також працювати на змінному струмі. У ході досліджень використовувалися електроди з різним складом електродної суміші.

Для визначення потоку тепла, що поширюється по електроду в процесі його згорання, було виконано термометрування електрода в процесі витрачання. У ході досліджень була визначена температура на осі дугового розряду, енергетичні характеристики та тепловий потік на поверхні реакційної зони розташованої в торці блоку.

Теплоізолюваний зовні азбестом спай платинородій-платинової (ПП) термопари закріплювали на зовнішній поверхні комбінованого електрода, що підводить струм, який складається із залізної трубки $\varnothing 18 \times 2,5$, заповненої електродною сумішшю з добавкою магнезиту в кількості 9, 12,5, 15 і 16%. У якості джерела живлення застосовували ТІР-630. Сила струму при проведенні дослідів складала 250, 300, 350 і 370 А. При проведенні дослідів працювали на зворотній полярності (комбінований електрод, що витрачається, виконував роль анода, а що не витрачається катода).



1 – електродотримач; 2 – комбінований електрод; 3 – електрод, що не витрачається; 4 – термопара ПП; 5 – захисній кожух; 6 - станина

Рисунок 9 - Установка для спалювання комбінованого електрода на повітрі

Рудо-відновні блоки, які використовували для дослідження процесу горіння, виготовляли в спеціальному оснащенні (рисунок 10). Для формування рудно-відбудовних блоків використовували суміш із: шлаку виробництва МнС; свіжеобпаленого вапна; відновника в вигляді коксового дріб'язку; зв'язування у вигляді рідкого скла або кам'яновугільного пеку.

На початковому етапі виготовлення блоків робили дроблення підготовлених шихтових матеріалів, насверлювали отвори в сталевій трубці для комбінованого електрода, установлювали її в оснащення з можливістю електричного нагрівання та заповнювали внутрішню порожнину трубки невеликими порціями електродної суміші. При досягненні температури суміші 100-120⁰С за допомогою ручного трамбування робили її ущільнення

(набивання), після чого підготовлений електрод піддавали коксуванню в шахтній печі СНОЛ.



- 1 – нагрівач для підкоксування, 2 – торцева частина для створення каверни,
 3 – комбінований електрод, поміщений в оснащення для формування рудно-відновного блоку, 4 – установка для формування блоку в зборі;
 5 - рудно-відбудовний блок

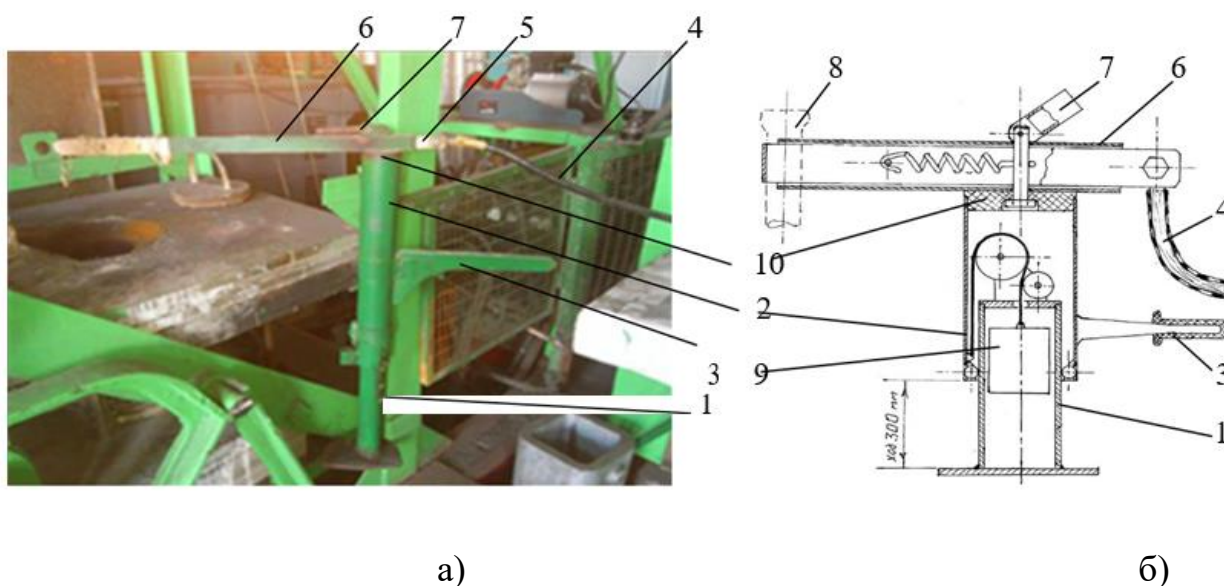
Рисунок 10 - Оснащення для формування рудно-відбудовних блоків

Навколо електрода набивали рудно-відновну суміш у спеціальному оснащенні. Остаточним етапом одержання рудно-відновних блоків є коксування блоку в цілому.

Відпрацьовування режимів позапічної обробки проводили в індукційній печі ІСТ-0,06 з кислотою – кварцевою та основою – хромомагнетитовою футерівкою. В якості металевої частини шихти використовували сталевий і чавунний лом, котрий попередньо зважували на електронних вагах. Після розплавлювання шихти з поверхні розплаву видаляли частину шлаку, проводили відбір проби металу та нагрівали розплав до температури $\sim 1500^{\circ}\text{C}$. Замір температури робили за допомогою платино-платинородієвої термопар.

Для дугового глибинного розкислення-легування металу марганцем і кремнієм у нього занурювали графітовий електрод і за допомогою спеціального кронштейна, де вже був закріплений дослідний рудно-відновний блок, робили обробку. У процесі обробки розплаву контролювали час, силу струму і напругу. По закінченню обробки проводили замір температури та відбирали пробу металу та шлаку. Усі відібрані в ході експериментів проби металу та шлаку зважували на електронних вагах. Залишки рудно-відновного блоку зважували та заміряли.

Схема обробки залізовуглецевих розплавів в індукційній печі без випуску в ківш представлена на рисунку 11. Занурення дугового відновного блоку забезпечувалося механічним приводом з фіксацією глибини занурення на мірній лінійці. Під час обробки відзначалася загальна тривалість робочого режиму, що установився, що встановився. Загальний час обробки визначався геометричними розмірами блоку.



- а) б)
- 1, 2 – опорна та рухлива труба; 3 – ручка; 4 – кабель; 5 – шинопровід; 6 – рукав;
 7 – важільний фіксатор рукава; 8 – тримач блоку; 9 – противага;
 10 – ебонітовий ізолятор

Рисунок 11 - Фото (а) і схема (б) лабораторної установки для обробки розплавів методом ДГВ

В процесі відпрацювання технології дугового глибинного відновлення

марганцю з відвального шлаку виробництва силікомарганцю досліджувалися наступні технологічні параметри:

- основність рудно-відновлюваної суміші;
- початкова температура процесу (розплаву);
- діаметр рудно-відновного блоку для досягнення синхронного витрощання частин блоку при максимально можливому ступені витягу марганцю та ефективності процесу.

3 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ

Досліджуваний процес обробки металевого розплаву методом ДГВ з метою розкислення-легування марганцем, відновленим із суміші шлаку силікомарганцевого виробництва та твердого відновника умовно може бути розбитий на два етапи. На першому етапі необхідно створити всі фізико-хімічні й теплові умови для витягу марганцю з відновного блоку визначеного шихтового й хімічного складу, а на другому етапі – створити умови для максимально повного та ефективного переходу відновленого продукту в розплав. Фактично дослідженню підлягають фізико-хімічні властивості матеріалів, що досліджуються і термодинамічні умови відновлення.

3.1 Основні фізико-хімічні параметри матеріалів, що використовують для електродугового легування металу

Поведінка марганцю при відновленні зі шлаку методом ДГВ залежить від того в якому виді (агрегатному стані, фазі, мінералі) перебуває марганець. Аналіз основних фізико-хімічних властивостей марганецьвмісного шихтового матеріалу дозволить одержати вихідні дані та інтервали значень параметрів, необхідні для подальших досліджень по розробці ефективної технології. У роботі необхідно досліджувати фізико-хімічні властивості шлаку виробництва силікомарганцю – як основного матеріалу блоку ДГВ. До основних досліджуваних параметрів були віднесені: щільність, температура плавлення, електропровідність, хімічний та мінералогічний склад.

Результати багатьох досліджень свідчать про доцільність використання для блоків ДГВ у якості відновника твердого вуглецю, при цьому фізико-хімічні властивості даного матеріалу представлені в роботах [15] не вимагають додаткових досліджень. У відновному блоці ДГВ рудний матеріал і відновник перебувають у суміші, тому вивчення саме властивостей суміші становить найбільший інтерес.

Одним з важливих фізичних властивостей будь-якого матеріалу, що

використовують для методу дугового глибинного відновлення елементів, є насипна ($\rho_{\text{нас.}}$) і дійсна ($\rho_{\text{дійсн.}}$) щільність. У табл. 7 представлені величини щільностей для різного фракційного складу шлаку виробництва силікомарганцю отриманого після розсіву на ситах зі стандартними гніздами.

Таблиця 7- Щільність досліджених фракцій силікомарганцевого шлаку і вміст у них основних компонентів

Параметр	Вихідний шлак МнС	Фракції шлаку			
		+2,5 мм	від 0,64 до 2,5 мм	від 0,1 до 0,63 мм	-0,1 мм
$\rho_{\text{нас.}}$, кг/м ³	1424	1317	1311	1333	1212
$\rho_{\text{дійсн.}}$, кг/м ³	3024	3010	2896	2857	2667
Маса навіски, кг	1,000	0,611	0,189	0,150	0,050
Частка навіски, %	100	61,09	18,88	15,02	5,01
MnO, %	17,0	16,3	18,2	16,7	14,2
SiO ₂ , %	47,5	48,1	46,7	47,1	48,0
CaO, %	12,5	13,6	14,3	11,6	11,1
Інші, %	23,0	22,0	20,8	24,6	26,7

Щільність шлаку визначається вмістом у ньому важких компонентів, до яких у металургії чавуну та сталі в першу чергу відносять FeO і MnO [18]. З отриманих результатів видно, що найбільший вміст важких компонентів у шлаках силікомарганцю характерно для фракції +2,5 мм, однак для формування монолітного рудно-відновного блоку неприпустимі такі великі фракції матеріалу. Тому розсів матеріалів, що використовують для процесу, здійснюють через сита із гніздом не більш 0,63 мм [70], що дозволяє при набиванні рудно-відновної суміші забезпечити щільну та міцну структуру блоку, а також збільшення поверхні контакту рудного матеріал та відновника.

Для визначення температури плавлення рудно-відновної суміші блоку з добавкою вуглецю (кількість відновника розраховується по стехіометрії на відновлення 100% марганцю та кремнію з урахуванням вуглецю

кам'яновугільного пеку) і різної основності використовують нагрівальну піч Таммана, у порожнині якої можливо одержати температуру, необхідну для розплавлення досліджуваного матеріалу.

Температуру плавлення рудно-відновної суміші досліджували для наступного складу дослідних зразків:

- №1 відвальний шлак МнС без добавок з основністю $B = 0,44$;
- №2 відвальний шлак МнС із добавкою графіту та $B = 0,44$;
- №3 шлак МнС із добавкою вапна для забезпечення $B = 1,2$;
- №4 шлак МнС із $B = 1,2$ і добавкою графіту;
- №5 шлак МнС із добавкою вапна для забезпечення $B = 1,4$;
- №6 шлак МнС із $B = 1,4$ і добавкою графіту.

Відвальний шлак МнС (зразок №1) нагрівали в печі Таммана в молібденовому тиглі. Температура розм'якшення шлаку склала 1190°C , а температура плавлення 1238°C .

Потім зразок №1 випробували, але вже в алундовому тиглі, де температура розм'якшення склала 1173°C , а температура плавлення 1193°C . Це може бути пов'язане з тим, що молібденовий тигель прогрівається довше, тому досвіди проводили тільки в алундовому тиглі.

Для зразка №2 температура розм'якшення склала 1168°C . Тістоподібна пухка суміш спостерігалася в тиглі до температури 1300°C , а потім шлак став достатньо рідким і зібрався краплею в центрі тигля на графітовій підложці. При зливі зразка №2 з алундового тигля спочатку висипався графіт без вкраплення шлаку, а потім вилився шлак окремою краплею (рисунок 12). Дослідні дані свідчать про незмочуваність графіту шлаком силікомарганцю. Тому більш доцільно використовувати в якості відновника відходи, що утворюються при виробництві металургійного коксу які містять у своєму складі золу, здатну забезпечувати додатковий сполучний ефект між відновником і рудним матеріалом.



Рисунок 12- Загальний вид швидко охолодженого на металевій плиті при зливі з тигля розплавленої суміші №2

Для зразка №3 температура розм'якшення склала 1177°C , а температура плавлення 1230°C . Для зразка №4 і №6 з добавкою вуглецю були такі ж результати, як і для зразка №2. Температура розм'якшення ($t_{\text{роз.}}$) зразка №5 склала 1184°C , а температура плавлення ($t_{\text{пл.}}$) 1264°C . Результати експериментальних даних представлені в табл. 8.

Таблиця 8 - Значення температур розм'якшення та плавлення для досліджених сумішей

№ суміші	Добавки до шлаку МнС	Основність суміші	$t_{\text{роз.}}, ^{\circ}\text{C}$	$t_{\text{пл.}}, ^{\circ}\text{C}$
1	без добавок	0,44	1173	1193
2	графіт	0,44	1168	1300
3	вапно	1,20	1177	1230
4	вапно із графітом	1,20	1168	1300
5	вапно	1,40	1184	1264
6	вапно із графітом	1,40	1168	1300

Для процесу ДГВ низька температура плавлення рудної суміші не є позитивним чинником. Розплавившись при температурах нижче температур відновлення, рудна частина буде видалятися з високотемпературної реакційної зони не встигнувши прореагувати з відновником, що значно знизить

ефективність процесу, тому добавки до складу шихти вапна та коксу повинні сприяти збільшенню температури її плавлення, а значить і поліпшенню умов відновлення марганцю, що й підтверджують результати досліджень.

Силікомарганцевий шлак, що використовують у якості основної рудної сировини, для розробленої технології є одним з найбільш складних марганецьвмісних матеріалів, з погляду його подальшої переробки для витягу корисних компонентів. З одного боку, він містить відразу кілька оксидів (CaO , SiO_2 , MnO , MgO) відновлення яких методом ДГВ може бути досить привабливою та ефективною операцією. З іншого боку, цей шлак лише частково використовується в шихті феросплавного виробництва, а основна кількість його направляється у відвали, що негативно впливає на стан навколишнього середовища. У свою чергу після обробки металу методом ДГВ кінцевий шлак, що утворюється, має свої властивості близькі до фізико-хімічних властивостей шлаку, який можна використовувати у будівельній галузі, що крім поліпшення екологічної обстановки дозволить підвищити економічну ефективність нового способу обробки металевих розплавів. Основною проблемою вторинної переробки силікомарганцевих шлаків є складність відновлення елементів, які перебувають у ньому не у вигляді окремих оксидів, а у вигляді складних комплексних сполук, більшу частку яких становлять силікати.

Для уточнення хімічного складу силікомарганцевого шлаку, отриманого спектральним методом (табл. 8) і оцінки складу, у вигляді яких були проаналізовані зразки шлаку за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ 106U.

Основна частка шлаків характеризується структурою та складом властивим крапкам 3. Розрахунки показують, що в шлаках переважають силікати марганцю $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$. Крім того, в крапці 3 можуть бути присутні $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

Таблиця 8 - Хімічний склад шлаку, %

№ крапки	Збільшення	Вміст компонентів, %			
		MnO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
1	1,57k	72,51	18,62	3,87	5,00
3	1,57k	19,71	52,04	13,73	14,53
1	3,93k	39,36	40,59	8,23	11,82
№ крапки	Збільшення	Mn	Si	Ca	Al
2	1,57k	81,82	12,05	3,34	2,79
2	3,93k	88,20	9,78	0,25	1,78

В крапці 1 найбільш вірогідно присутній $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$, а також силікати кальцію та алюмінію. В крапці 2 спостерігається присутність у шлаці сполуки близької до хімічного складу силікомарганцю, але її вміст незначний.

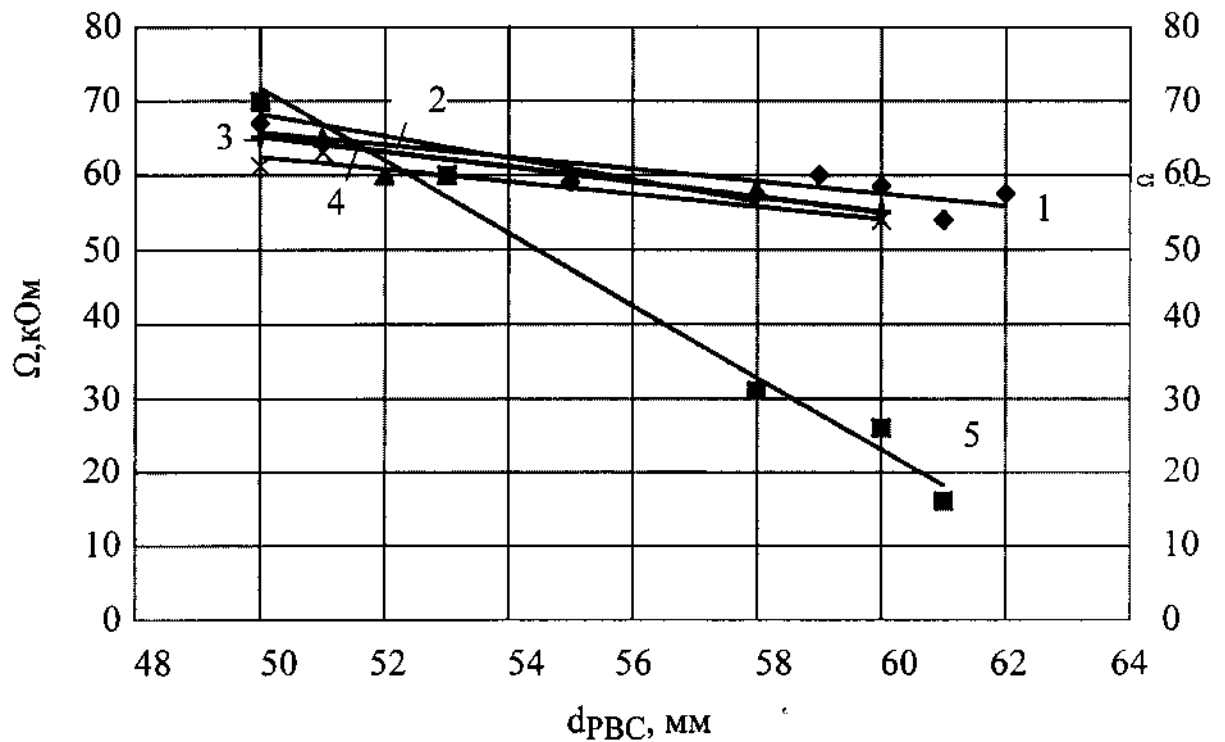
3.2 Дослідження впливу хімічного складу на величину електроопору рудно-відновлювальної суміші для дугового глибинного відновлення

Для відновлювальних процесів зокрема виробництва феросплавів дуже важливо мати оптимальний опір шихти, в свою чергу головним електропровідним матеріалом є відновник. Як було відзначено вище надлишок відновника призводить до зменшення опору шихти, збільшення струмового навантаження на електродах, неглибокої посадки електродів. Це тягне за собою збільшення витрати електроенергії, зниження потужності печі і подорожчання продукції.

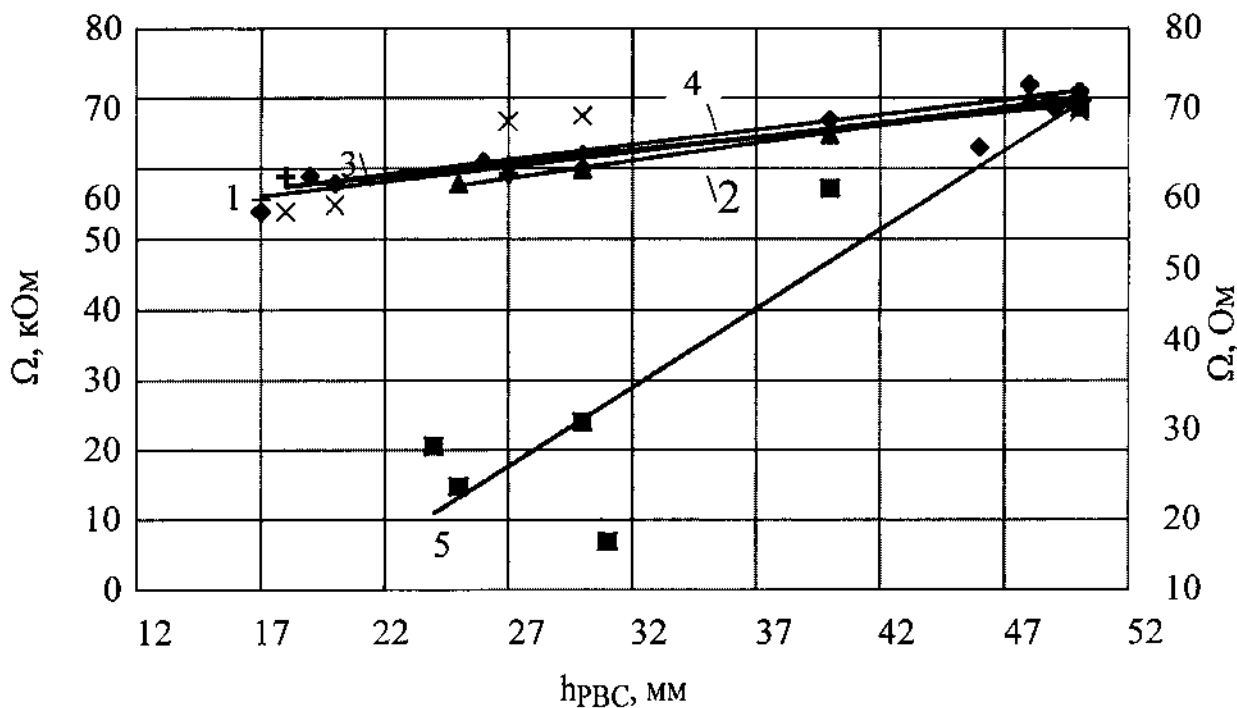
Виробництво феросплавів та витяг елементів зі шлаку силікомарганцю по суті дуже близькі, тому дана вимога до електроопору шихти є актуальною і для методу ДГВ. Результати проведених вимірювань і величини питомого електроопору ($\rho_{\text{пит.}}$) різних сумішей представлені в табл. 9 і на рисунку 13. Вміст вуглецю в коксовому дріб'язку прийнято 88%, а також враховано, що після коксування в рудній суміші залишається 50-60% вуглецю кам'яновугільного пеку.

Таблиця 9 - Величина питомого електроопору для вмісту рудно-відновлювальних сумішей, що досліджуються

№ зразка	Доля компонентів, %					Основність	Вміст у суміші, %		K = CaO / <C>	ρ _{пит.} , Ом·м
	Шлак МНС	Рідке скло	Коксовий дріб'язок	пек	вапно		<C>*	<CaO>		
1	92,6	7,4	–	–	–	0,44	–	–	–	5140
2	60,3	–	4,0	16,0	19,7	1,20	12,32	18,12	1,47	4174
3	58,6	–	3,5	16,1	21,8	1,30	11,94	20,06	1,68	4950
4	57,0	–	3,0	16,2	23,8	1,40	11,55	21,90	1,90	5640
5	76,9	7,7	15,4	–	–	0,44	13,55	–	–	2,71



а)



б)

Рисунок 13 - Характер змін електроопору (Ω) від діаметру (а) та висоти (б) зразків різного складу

Аналіз графіків показує, що зі збільшенням діаметра «таблетки» від 50 мм до 62 мм для зразків 1-4 електроопір суміші знижується з 72 до 54 к*Ом або майже на 25%, а зі збільшенням висоти зразка від 17 мм до 50 мм зростає практично на аналогічну величину. Причому в межах розглянутих вмістів сумішей і при використанні різних сполучних речовин не відзначено істотного впливу цих параметрів на електроопор. Аналогічний характер зміни електроопору має місце і для дослідного зразка шлаку силікомарганцю з коксовим дріб'язком на рідкому склі, але значення електроопору при цьому на три порядки менше, що показує істотний вплив вуглецю на досліджуваний параметр суміші. Для двох зразків шлаку на кам'яновугільному пеку не спостерігалось зменшення електроопору суміші, незважаючи на добавку вуглецю і додатковий прихід його з зв'язуючого матеріалу. Це може бути пов'язано з добавкою до складу зразків вапна, яке надає протилежний вплив на

досліджуваний параметр і практично нейтралізує вплив вуглецю на зниження електроопору при величині $K = 1,75$, що підтверджується даними рисунку 14. При таких співвідношеннях величина електроопору близька до аналогічного параметру для суміші силікомарганцевого шлаку на рідкому склі і навіть трохи перевищує його. Тому збільшення основності рудно-відновлювальної суміші не тільки збільшує температуру її плавлення, але і електроопір шихтових матеріалів, що є вельми сприятливим фактором для розроблюваної технології.

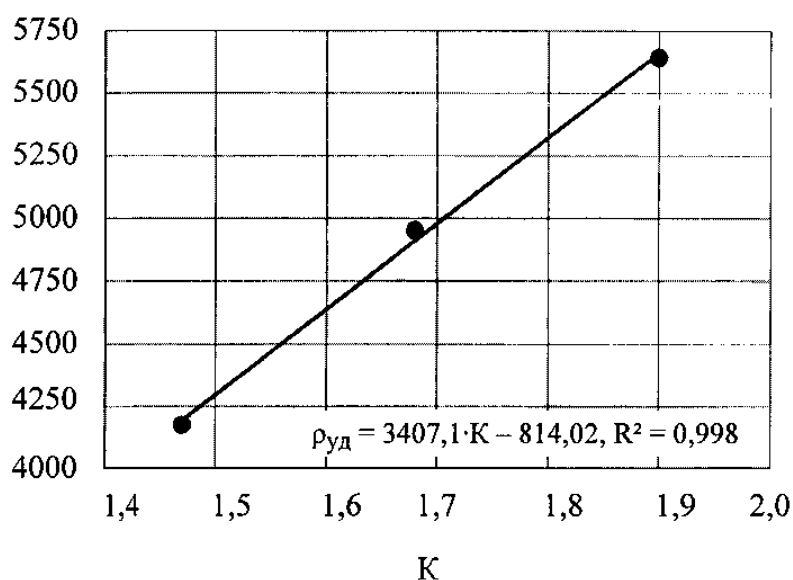


Рисунок 12 – Вплив величини K на питомий електропір рудно-відновлювальної суміші

В результаті проведених досліджень встановлено вплив геометричних параметрів зразків і хімічного складу, що використовується для їх виготовлення рудно-відновлювальної суміші на електроопір. Високий електропір рудно-відновлювальної суміші відіграє позитивну роль, в процесах ДГВ забезпечуючи меншу ймовірність пробою струму через рудно-відновну суміш і дозволяє збільшити енергетичний ККД технологічного процесу за рахунок максимальної концентрації потужності в дуговому вузлі. Потужність, що подається в реакційну зону буде ефективніше використовуватися дуговим розрядом, за рахунок зменшення втрат на опорі матеріалів конструктивних елементів блоку.

4 ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВІДНОВЛЕННЯ МАРГАНЦЮ ДЛЯ РОЗКИСЛЕННЯ-ЛЕГУВАННЯ МЕТАЛЕВОГО РОЗПЛАВУ

4.1 Дослідження швидкості та характеру витрати електродів, що підводять струм

Для підведення струму та одержання заглибленого під рівень розплаву дугового розряду у центрі дугового блоку, розташований електрод. Електрод повинен бути досить електропровідним у струмоведучій частині, щоб не розплавився від омичного розігріву, а також досить жаростійким у зоні дугового розряду. Конструкція електродів повинна забезпечувати надійне підключення до джерела струму та стійкий режим горіння дуги між електродом і оброблюваним розплавом.

Основною технологічною вимогою, що пред'являють до електрода, є гарна провідність і здатність підводити в зону дуги необхідну для протікання відновних процесів потужність. Конструктивно електрод складається із двох основних частин: частини, що підводить струм і виконує також роль тримача, і частини що проводить струм.

Найважливішим показником процесу ДГВ є швидкість витрати відновного блоку. Вона повинна бути прогнозованою та регульованою. Цей параметр у значній мірі залежить від величини теплового потоку з дугового розряду на поверхню каверни, що утворюється в його торцевій частині. Тому важливе значення набуває регульоване підведення тепла в реакційну зону, де реалізуються процеси дугового глибинного відновлення.

Крім того, немаловажним є узгодження швидкостей витрати всіх конструктивних елементів блоку: рудної частини та комбінованого токоведучого електрода. Рішення цього завдання можливо раціональним підбором геометричних розмірів (діаметра) конструктивних елементів блоку і їх складу.

Розробка спеціальних електродів для процесу ДГВ потрібна у зв'язку з

особливістю їх роботи в комплексі дугового вузла. Для забезпечення максимально можливої тепловіддачі від дуги на відновну суміш, що витрачається, область розряду повинна бути розташована якнайближче до її поверхні. Для цього, синхронно з витратою суміші повинні витрачатися і електроди. Якщо електрод витрачається швидше, ніж витрачається рудно-відновна суміш, то дуга, що горить на розплав подовжується й в остаточному підсумку гасне. Якщо зношування електрода відстає від витрати суміші, високотемпературна зона дуги віддаляється від рудної частини, і процеси відновлення елементів значно уповільнюються або припиняються взагалі [21].

Можна виділити два шляхи вирішення проблеми узгодження швидкостей витрати рудної частини та струмоведучих електродів. Перший шлях полягає в тому, щоб вносити конструктивні зміни і (або) зміни до хімічного складу рудної частини, а саме введення до складу рудної частини баластової добавки, що впливає на швидкість витрати. Другий це внесення подібних змін у конструкцію і склад електрода, що підводить струм.

Аналізуючи перший шлях вирішення проблеми необхідно відзначити, що рудна частина має склад, що відповідає стехіометрії реакцій відновлення. Уведення баластової добавки приведе, насамперед, до зміни стехіометричної рівності, а це значить, що ймовірність протікання реакцій відновлення зменшиться. Таким чином, тут прийнятне тільки конструктивне розв'язання убик зміни діаметру рудної частини. Однак, збільшувати діаметр рудної частини в більших межах недоцільно, навіть якщо це приведе до бажаного ефекту зниження швидкості. Це обумовлене тим, що у віддалених від зони високої температури областях блоку значно знижується ймовірність протікання відновних процесів і витрата об'єму, що не прореагувала буде обумовлено лише механічним його руйнуванням. Така ситуація приводить до значного зниження ефективності обробки, сприяє забрудненню розплаву неметалічними включеннями та збільшенню кількості шлаку, що утворюється. Ще одним доводом, що підтверджує небажаність внесення змін до складу і конструкцію рудної частини відбудовного блоку, є те, що для успішного розкислення-

легування та зниження тривалості позапічної обробки необхідно мати як можна більшу швидкість відновлення корисних компонентів з рудно-відновної суміші. А це значить, що при оцінці загальної швидкості обробки необхідно орієнтуватися саме на максимальну швидкість витрачання рудної частини відновного блоку [21].

На підставі вищесказаного, можна зробити висновок, що основні зміни необхідно вносити в частину, що підводить струм, тобто йти по шляху позначеному як другий, а саме, збільшувати або зменшувати діаметр електроду та (або) вводити добавки в електродну суміш, які дозволять змінювати швидкість його витрачання. Однак збільшення або зменшення діаметра електрода потягне за собою негативні зміни як енергетичних параметрів обробки, так і технологічних (щільність струму, потужність, омичний розігрів, втрати тепла, збільшення тривалості обробки, зниження її ефективності та ін.).

Використані на початковому етапі розробки технології ДГВ графітові електроди мали низьку швидкість витрати в порівнянні з рудною часткою, що приводило до припинення відновних процесів внаслідок великого віддалення високотемпературної зони дуги від реакційної поверхні або не дозволяли забезпечувати необхідний прогрів усієї реакційної поверхні при збільшенні діаметра дугового блоку.

Для вирівнювання швидкостей витрати рудної та частини, що підводить струм авторами роботи [22] був вивчений вплив на цей процес добавки до складу електрода глинозему в кількості 5–15%, що відіграє роль катализатора і прискорює його витрату. Взаємодія при температурі більше 2273 °С глинозему з вуглецем, з утворенням газоподібних продуктів (CO, AlO, Al₂O, Al₂O₃), сприяє руйнуванню частини електрода під тиском газів, що виділяються та прискорює процес його витрати. Максимальні швидкості витрати електродів з добавкою оксиду алюмінію були відмічені при вмісті його в кількості 10-13%.

На початковому етапі досліджень реалізацію процесу ДГВ марганцю в лабораторних умовах здійснювали за аналогією з технологією ДГВ магнію з метою десульфурзації чавуну. Для відновлення марганцю із силікомарганцевого

шлаку, у розплав чавуну, отриманого в ІСТ-0,06, занурювали дугові блоки $\varnothing 60$ мм, що складаються із рудно-відновної суміші (шлак силікомарганцю з добавкою вуглецю в якості відновника) і комбінованого електрода, що підводить струм і складається зі сталеві трубки $\varnothing 18 \times 2,5$ мм набитою електродною сумішшю з бою графітових електродів з добавкою 12,5 % Al_2O_3 . Обробку робили при силі струму 300 А та потужності 12500 Вт. На рисунку 14 представлений рудно-відновний блок після проведення обробки.



Рисунок 14 - Вид рудно-відновного блоку після обробки

В результаті проведеного експерименту було встановлено, що дана конструкція та технологічні параметри обробки не повною мірою забезпечують виконання основної вимоги до процесу дугового глибинного відновлення—синхронне витрачання рудно-відновної суміші та електрода, що постачає струм (рисунок 14). Швидкість витрачання рудної частини становила 0,34 мм/с і відставала від швидкості витрачання електрода (0,48 мм/с). Причому діаметр ошлакованої частини каверни, включеної в процеси відновлення, становив 50-55 мм і більш ніж для 25% площі рудно-відновної суміші не забезпечувалися необхідні термодинамічні умови для витягу марганцю в залізовуглецевий расплав. Тому необхідно зменшувати діаметр рудної частини, що приведе до збільшення швидкості її витрачання та змінювати вид добавки в електродну суміш із метою зменшення швидкості витрачання комбінованого електрода. На підставі отриманих даних було висунуте припущення, що необхідна для синхронної витрати всіх елементів блоку швидкість витрачання комбінованого

електрода повинна перебувати в діапазоні 0,40-0,45 мм/с.

Для зниження швидкості витрачання електроду у складі електродної суміші запропоновано ввести порошок магнезиту, який містить не менше 97 % MgO, карботермічне відновлення якого супроводжується виділенням меншої кількості газів, ніж при використанні глинозему та буде сприяти уповільненню процесу витрачання електроду. Вибір магнезиту також обумовлений тим, що його присутність у складі електродів сприяє стабілізації електричного режиму горіння дуги через менший потенціал іонізації магнію. Крім того, відновлюваний магній може брати участь у реакціях десульфурації та модифікування розплаву, поліпшуючи якість металу [23].

Для визначення ефективних параметрів горіння комбінованих електродів був досліджений вплив кількості магнезиту (MgO) у складі електродної суміші (від 7 до 15%) і роду струму (постійний струм зворотна полярність (зв/о), пряма (п/п), змінний струм (змін.)) на швидкість їх витрачання та потужність (P), що підводиться в зону горіння електричної дуги (рисунок 15).

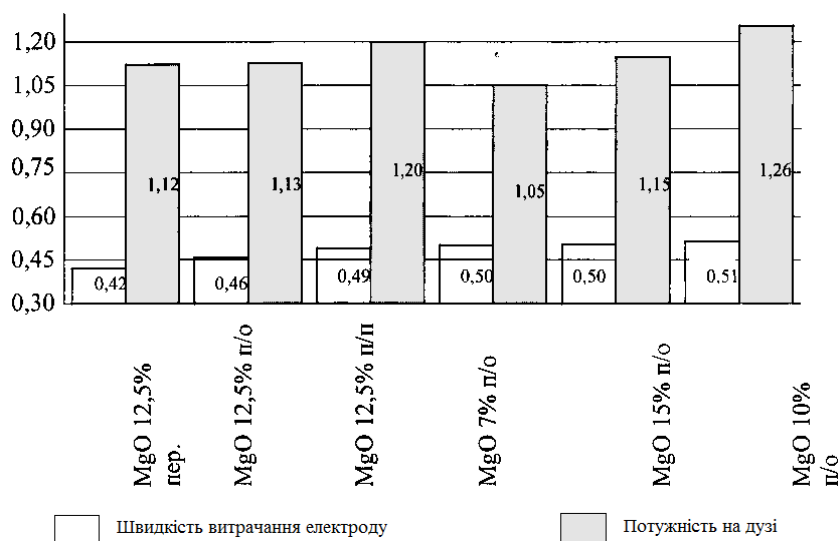


Рисунок 15 – Вплив вмісту магнезиту в комбінованих електродах на швидкість їх витрачання та потужність у зоні дугового розряду

Аналізуючи дані рисунку 15 можна відзначити, що необхідна швидкість витрачання (близька до 0,40 мм/с) забезпечується при роботі на змінному струмі та вмісті магнезиту в складі електродної суміші 12,5% при цьому потужність, що підводиться в зону горіння дуги становить 11200 Вт. Вплив

вмісту MgO у комбінованих електродах на потужність, що підводиться в зону відновних реакцій наведено рисунку 16.

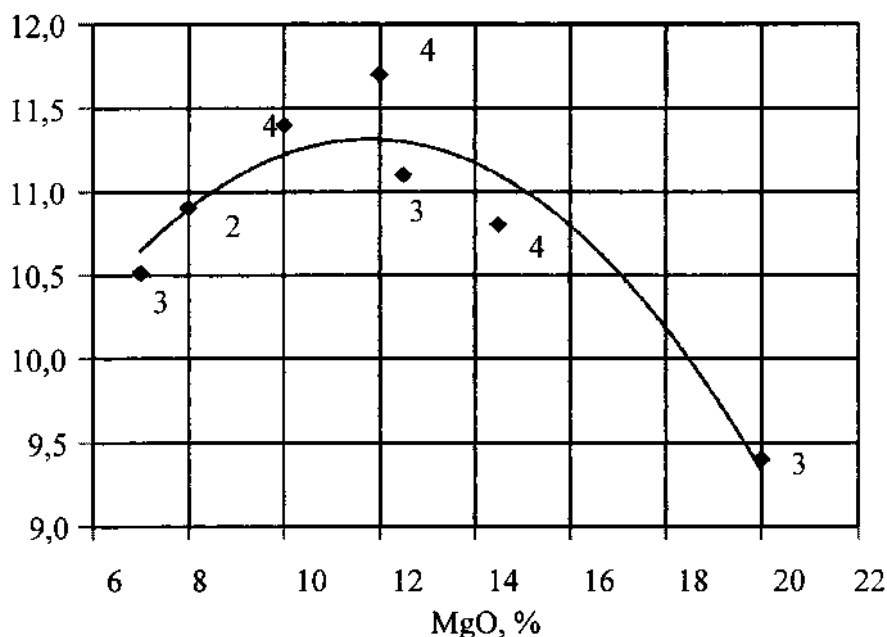


Рисунок 16 - Вплив вмісту магнезиту в комбінованих електродах на потужність, що підводиться в зону горіння дуги

Аналізуючи дані на рисунку 16 можна відзначити наступне:

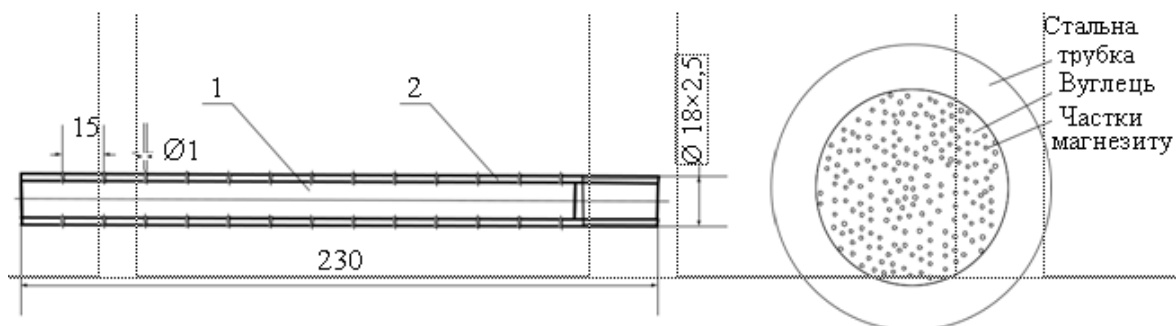
- зі збільшенням потужності, що підводиться у зону горіння дуги, при вмісті магнезиту в складі електродної суміші 12,5% лінійна швидкість витрачання електрода росте. Значення швидкості витрачання в межах 0,40-0,45 мм/с забезпечуються потужністю, що підводиться 10500-11800 Вт або 41-47 Вт/мм² площі поперечного перерізу комбінованого електрода;

- максимальну потужність у зоні горіння дуги (11700 Вт) забезпечує добавка до складу електродної суміші магнезиту в кількості 12%, відповідно оптимальний вміст магнезиту становить 11-13%.

Недоліком уведення оксидів магнію до складу електродної суміші може бути збільшення її електричного опору, яке приводить до зниження потужності, що підводиться на дугу а підтверджується даними представленими на рисунку 16. Для електрода, що підводить струм, у порівнянні з рудно-відновною сумішшю, високий електроопір є негативним чинником. Причому чим більше

буде довжина електрода, тим більше буде опір і більше втрати електроенергії на омичний розігрів. У даній роботі з аналогії з результатами, отриманими в роботі [24] графітовий електрод був поміщений у металеву оболонку, яка дозволяє з мінімальними втратами на тепловий розігрів підвести необхідну потужність до реакційної зони.

Комбінований електрод, що використовується у даній роботі являє собою сталеву трубку з отворами $\text{Ø}1\text{-}2$ мм із кроком 15 мм, розташованими в шахматному порядку, заповнену електродною сумішшю з добавкою магнезиту, загальний вид якого представлений на рисунку 17. Наявність отворів необхідна для виходу летучих при коксуванні. На одному кінці трубки нарізали різьблення для кріплення в електродотримачі та нагрівали трубку до температури $\sim 100^{\circ}\text{C}$. При досягненні заданої температури трубку вручну набивали електродною сумішшю (графіт, кам'яновугільний пек з добавкою магнезиту), потім поміщали в металевий стакан і засипали коксовим дріб'язком для запобігання доступу повітря.



1 – електродна суміш; 2 – сталевая трубка

Рисунок 17 - Загальний вид комбінованого електрода для рудно-відновних блоків

Набиту електродною сумішшю сталеву трубку поміщали в шахтну піч для коксування. Процес коксування проводили при плавному підвищенні температури до $700\text{-}800^{\circ}\text{C}$ протягом 1,5-2 год. і наступною витримкою при цих параметрах 6-8 год.

Через високий електроопір рудно-відновної суміші, для спрощення

конструкції дугового блоку, комбінований електрод виготовляли без електроізолюючої оболонки. На підставі отриманих теоретичних і експериментальних даних для ефективного проведення процесу ДГВ марганцю необхідно мати максимальний електроопір рудної суміші для мінімізації втрат енергії через рудну частину та мінімальний електроопір електрода, що підводить струм з метою одержання максимальної потужності в зоні горіння електричної дуги. Проведені експерименти доводять (рис. 16), що збільшення вмісту магнезиту в складі електродної суміші більш 12,5% приводить до зниження потужності, що виділяється в зоні дугового розряду та є небажаним чинником для розглянутого процесу. Тому був досліджений вплив добавки в електродну суміш магнезиту (до 50%) на провідність комбінованого електрода при значеннях сили струму 80-200 А (щільності струму $j = 0,3-0,8 \text{ А/мм}^2$).

На підставі отриманих результатів (рисунок 18) можна стверджувати, що при силі струму 100-200 А (щільності струму $j = 0,4-0,8 \text{ А/мм}^2$) добавка до складу електродної суміші магнезиту до 30% знижує електроопір. Це пояснюється зменшенням площі провідника (вуглецевого набивання), частина якої займається непровідними струм частками магнезиту, що є діелектриком. Струм, що підводиться до електрода проходить по металевій трубці та по набиванню, причому доля струму, що проходить по кожному матеріалу різна. При зменшенні площі одного із провідників частка минаючого через інший збільшується. Тому більша частка струму буде проходити по сталевій трубці, що має кращу провідність. При збільшенні вмісту магнезиту більш 30% перетин провідної частки електродної суміші зменшується на стільки, що зростаюча щільність струму викликає розігрів електрода та суттєво збільшує його опір [25].

Зниження електроопору електрода по всьому дослідженому діапазону добавок магнезиту при силі струму 80 А можна пояснити меншою щільністю струму та відповідно відсутністю відзначеного вище розігріву електрода.

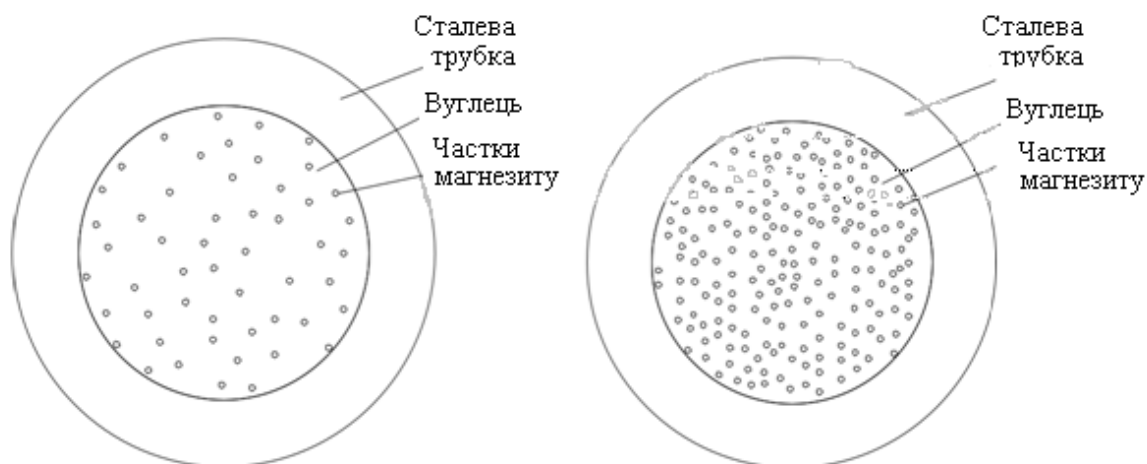


Рисунок 18 - Зміна провідної площі електродної суміші від вмісту в ній магнезиту

Проведені дослідження показали істотний вплив добавок магнезиту на провідність комбінованого електрода в широкому діапазоні розглянутих його концентрацій у складі електродної суміші. У свою чергу зміна провідності електрода значно впливає на швидкість його витрачання та потужність, що підводиться в реакційну зону. Тому немаловажним фактором для такої технології є оптимізація складу електродної суміші в умовах зміни енергетичних параметрів процесу.

У ході експериментів встановлено, що для забезпечення необхідних кінетичних умов процесу ДГВ доцільно використовувати комбіновані електроди з вмістом магнезиту в електродній суміші 11-13%, а обробку робити при силі струму 220-280 А.

У процесі спалювання комбінованих електродів встановлено ступеневий характер їх витрат, у процесі якого половину часу дуга горить на сталеву трубку, після чого зі збільшенням довжини дуги і відповідно опору дугового проміжку вона перескакує на електродне набивання. При горінні дуги між розплавом і електродним набиванням відбувається нагрівання вуглецю й оксиду магнію, що входять до складу суміші, до температур карботермічного відновлення магнію. У результаті газифікації магнезиту газу, що виділяються тиском зсередини руйнують електродне набивання з відколюванням її

фрагментів висотою 1,5-5 мм, після чого цикл горіння дуги на трубку та електродну суміш повторюється.

4.2 Дослідження впливу технологічних параметрів обробки на процес дугового глибинного відновлення марганцю

Відновлення корисних елементів з рудно-відновного блоку супроводжується різними фізико-хімічними явищами, кожне з яких в процесі ДГВ відбувається в специфічних умовах.

Основним завданням даної технології є досягнення максимальної ступені витягу марганцю зі шлаку силікомарганцю. Тому було проаналізовано вплив лінійної швидкості витрати рудно-відновного блоку (склад 51-54% шлак MnS, вапно 27-29%, коксовий дріб'язок 3-4%, кам'яновугільний пек 15-16%) на ступінь витягу марганцю (рисунок 19).

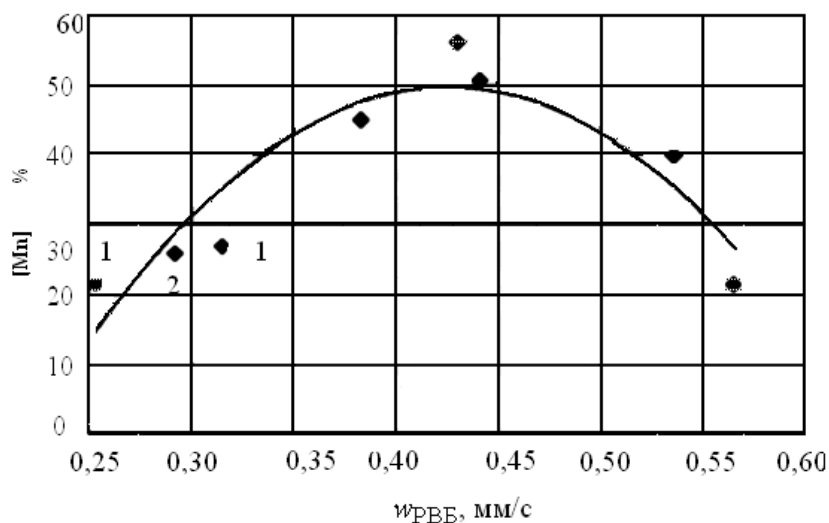


Рисунок 19 - Вплив лінійної швидкості витрачання рудно-відновного блоку на ступінь витягу марганцю

Встановлено, що найкращий ступінь витягу марганцю отримано при лінійній швидкості витрати 0,40-0,45 мм/с, а максимальний при швидкості витрачання ~0,43 мм/с.

У діапазоні низьких значень потужності менш ефективний витяг марганцю обумовлений нестачею тепла, що підводиться до рудно-відновної

частини блоку для нагрівання, плавлення та реакцій відновлення [26].

Вплив діаметра рудно-відновного блоку в діапазоні 42-68 мм на ступінь витягу марганцю наведено на рисунку 20. У відповідності із представленою залежністю максимальний ступінь витягу марганцю досягається при діаметрі 52-58 мм (порівн. 55 мм), а відхилення від цього діапазону приводить до порушення синхронності витрати елементів блоку, як і у випадку відхилення від оптимальних значень питомої потужності, що підводиться у зону горіння дуги.

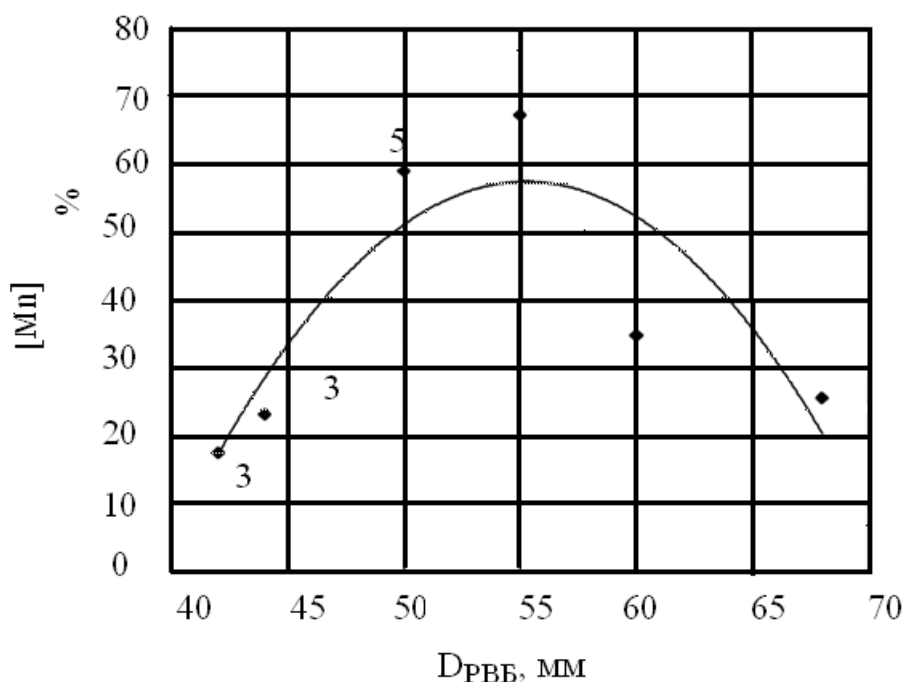


Рисунок 20 – Вплив діаметру блоку на ступінь витягу марганцю

Більш повному витягу марганцю сприяє підвищення його активності у рудно-відновній суміші. Враховуючи той факт, що в шлаках силікомарганцю марганець присутній у вигляді силікату підвищення активності його оксиду може бути забезпечене зв'язуванням кремнезему в більш міцні з'єднання. Із цією метою був проаналізований вплив основності рудно-відновної суміші на ступінь витягу марганцю. Основність суміші, що включає шлаки силікомарганцевого виробництва з вмістом CaO 15-16% і SiO₂ 45-48% змінювали в межах 0,34-1,6 добавкою до її складу свіжеобпаленого вапна (CaO

≥ 95). Максимальний ступінь витягу марганцю отримано при основності 1,4 (рисунок 21), який трохи нижче значень основності, що забезпечують повну нейтралізацію кремнезему оксидом кальцію ($B = 2,0$).

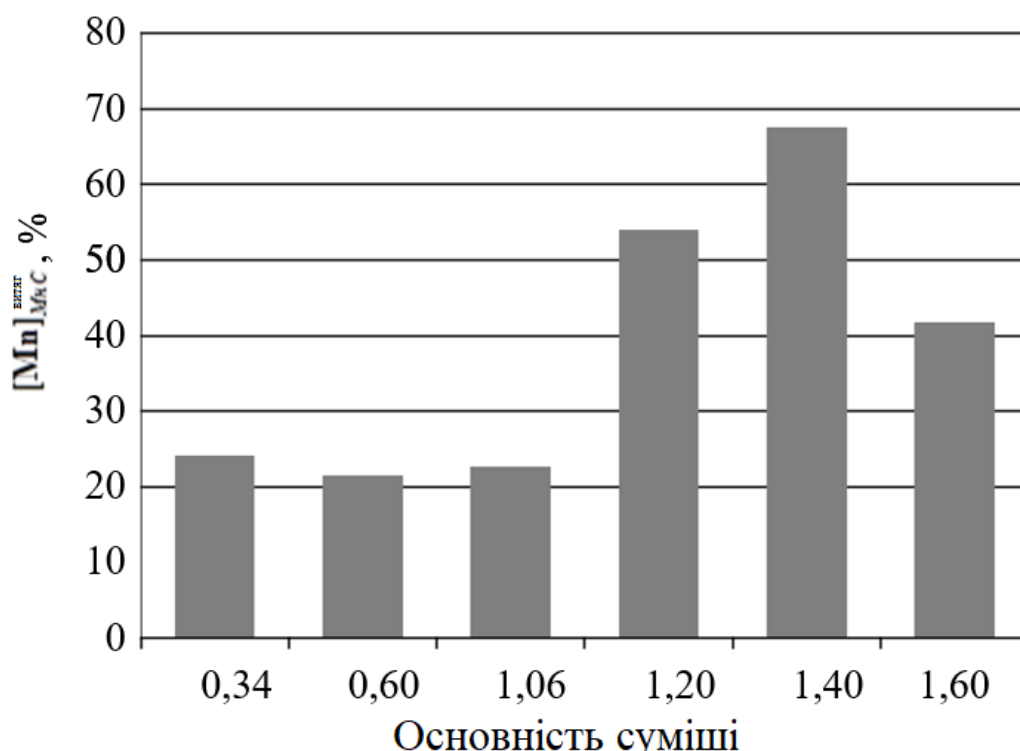


Рисунок 21 - Вплив основності рудно-відновної суміші на ступінь витягу марганцю

Це пояснюється тим, що паралельно з марганцем відновлюється і кремній, тому основність суміші увесь час підвищується та наприкінці обробки досягає значень 2,0-2,5, тому початкової основності рудної суміші 1,4 достатньо для ефективного підвищення активності оксиду марганцю і зв'язування кремнезему в силікати кальцію. Крім того, уведення додаткової кількості вапна в суміш негативно позначається на тепловому балансі обробки та економічній ефективності процесу, а також знизить сумарну кількість марганцю у рудно-відновній суміші, що приведе до більшої її витрати та збільшенню часу обробки.

Для процесу обробки металу методом ДГВ марганцю важливе значення

має температура процесу, яка повинна бути близькою до теоретичної температури початку відновлення марганцю із силікату за участю СаО, що складає згідно з розрахунками 1500°C з урахуванням протікання відновних процесів в умовах заглиблення в металевий розплав [27]. Для уточнення оптимальних значень температури початку процесу була проведена серія плавок (рисунок 22), результати якої свідчать, що найкращі ступені витягу марганцю отримані при температурі близької або вище температури відновлення марганцю із силікату.

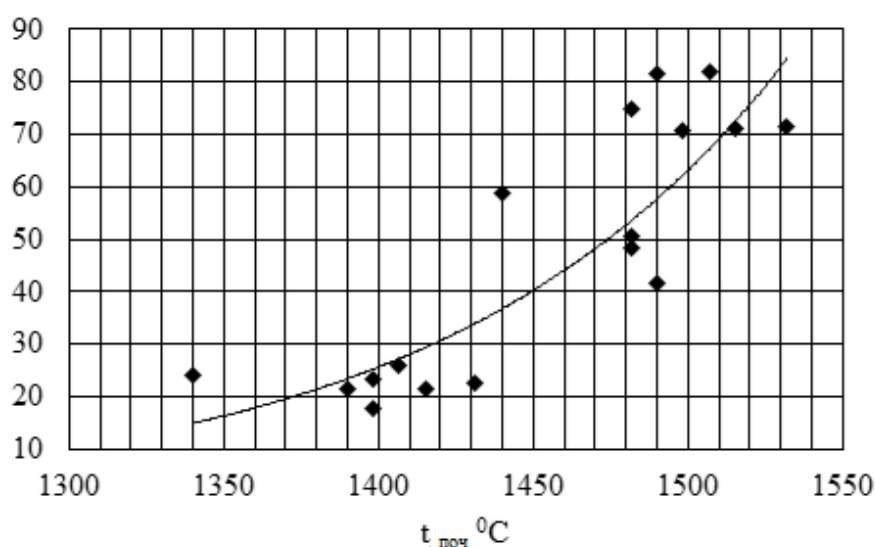


Рисунок 22 - Вплив температури початку процесу обробки на ступінь витягу марганцю

Крім того, були проведені дослідні плавки по обробці сталі методом ДГВ марганцю зі шламу сухих газоочисток, силікомарганцевого та передільного шлаків, усереднені результати яких представлені в таблиці 10.

Таблиця 10 - Результати обробки сталі методом ДГВ марганцю з різної рудної сировини

Рудний матеріал	$t_{\text{поч}}, ^{\circ}\text{C}$	$[\text{Mn}]^{\text{ВІТ}}_{\text{МнС}}, \%$
Шлак МнС	1593	65,9
Передільний шлак	1717	68,0
Шлам	1575	73,0

Аналіз даних таблиці 10 показує, що при обробці сталі, незважаючи на високу температуру, ступінь витягу марганцю має значення менші, ніж при обробці чавуну. Це можна пояснити більшою окисленістю металу а, отже, більшими втратами відновлюваного марганцю на реакції розкислення. Аналогічний характер властивий і поведінці кремнію, ступінь витягу якого склала 3-10 %, а на одній плавці був відзначений його вигар 4,5 %. Збільшення температури розплаву й питомої потужності на дузі сприяє збільшенню ступеня витягу кремнію. При температурі розплаву 1717°C спостерігалось інтенсивне відновлення кремнію (77 %), а збільшення потужності до $5,85 \text{ Вт/мм}^2$ забезпечило ступінь його витягу 20,5 %. Отримані дані свідчать про сприятливий вплив високої температури розплаву та потужності, що виділяється на дузі на ступінь витягу кремнію.

В результаті проведених експериментів були встановлені основні параметри технології, що забезпечують високий ступінь витягу марганцю. При проектуванні технології ДГВ необхідно враховувати, що синхронна витрата всіх елементів рудно-відновного блоку та максимальний ступінь витягу з нього марганцю має місце при швидкості витрати $0,40-0,45 \text{ мм/с}$, початковій температурі обробки близької до температури відновлення марганцю із силікату та основності рудно-відновної суміші 1,4. Причому забезпечити необхідну швидкість витрачання блоку можна дотриманням певного співвідношення геометричних розмірів його складових і енергетичного режиму обробки.

Виходячи з певних вище оптимальних значень діаметра рудної частини (52-58 мм) і встановленого впливу на швидкість витрачання комбінованого електрода потужності, що виділяється на дузі, можна стверджувати, що синхронне витрачання всіх елементів рудно-відновних блоків зі швидкістю $0,40-0,45 \text{ мм/с}$ забезпечується дотриманням відношенням площ поперечного перетину дугового блоку до площі поперечного перетину вхідного комбінованого електрода S^{ef} у межах 8,4-10,4 (найкращі показники отримані

при діаметрі блоку 55 мм і $S^{ef} = 9,4$), а також питомою потужністю, що підводиться у зону горіння електричної дуги 4,5-6,0 Вт/мм² площі поперечного перетину рудно-відновного блоку. При проектуванні рудно-відновних блоків можна використовувати також відношення площ поперечного перетину рудно-відновної суміші до площі поперечного перетину комбінованого електрода, оптимальні значення якого становлять 7,4-9,4.

4.3 Розподіл компонентів при обробці металу методом дугового глибинного відновлення

Значний вплив на собівартість феросплавів виявляють втрати базових елементів при традиційних схемах переробки рудної сировини та при наступній обробці металевих розплавів. При розкисленні та легуванні сталі марганцем з використанням феромарганцю наскрізний витяг його з оксидної марганецьвмісної руди не перевищує 50% від загальної кількості легуючого елемента, що утримується в руді. Основна частина втрат має місце при виплавці марганецьвмісного сплаву. При виробництві силікомарганцю наскрізні втрати марганцю та кремнію становлять ~45-50% і ~70-80% відповідно. Аналіз калькуляції собівартості виробництва марганцевих сплавів показує, що витрати на шихтові матеріали становлять 27-48% усіх витрат, тому особливу увагу необхідно приділити раціональному використанню шихти та зниженню втрат базових елементів зі шлаком та у газову фазу.

Конкурентоспроможність запропонованої технології дугового глибинного витягу корисних елементів для розкислення-легування розплавів у першу чергу обумовлена зниженням витрат на шихтові матеріали та енергоресурси, а також збільшенням наскрізного витягу домішок з матеріалів, що містять їхні оксиди. Для підвищення ефективності технології обробки розплавів методом ДГВ важливим є розробка та опис механізму відновлення домішок і їх розподілу між контактуючими фазами. Тому певний інтерес представляє баланс компонентів при обробці розплаву методом ДГВ який у даній роботі виконаний для окремих

дослідних плавок з використанням різних рудних марганецьутримуючих матеріалів у тому числі силікомарганцевого шлаку.

При проведенні балансових плавок використовували рудно-відновні блоки діаметром 55 мм (рисунок 22) з основністю суміші 1,4, яку забезпечувала добавка необхідної кількості негашеного вапна. Хімічний склад шихтових матеріалів для виготовлення рудно-відновного блоку, футеровки плавильного агрегату, шлаку до й після обробки, а також рудно-відновної суміші до та після коксування наведено у табл. 11,12, а технологічні параметри обробки в табл. 13

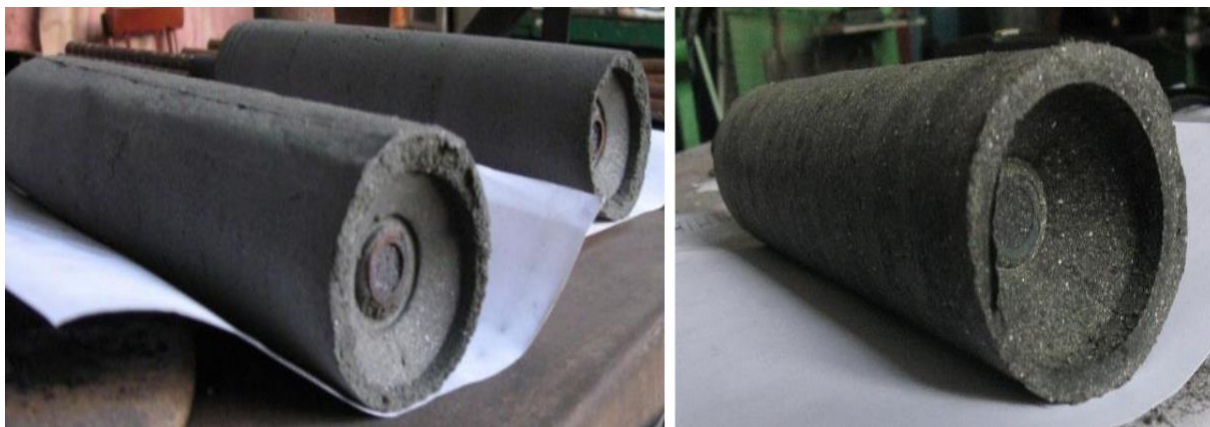


Рисунок 22 - Загальний вид рудно-відновних блоків перед обробкою

Таблиця 11 - Хімічний склад шихтових матеріалів, футеровки та шлаків, що бере участь в обмінних процесах ДГВ

Матеріал	Вміст компонентів, %							
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	S	Інші
Шлак МнС	15,7	48,0	13,1	4,8	15,2	0,1	1,9	1,20
Шлам сухих газоочисток МнС	2,13	29,2	1,5	–	46,0	0,05	–	21,12
Шлак передільний	14,4	35,9	7,79	3,89	33,1	0,029	0,59	4,301
Шлак перед обробкою	37,3	40,2	10,1	6,4	5,2	0,114	0,133	0,552
Шлак після обробки	46,5	27,8	12,8	4,9	3,5	0,017	0,820	3,663

Вапно	95,0	1,0	–	1,0	–	–	–	3,0
Зола коксу ¹⁾	5,0	48,7	25,0	1,0	–	0,3		20,0
Магнезит	4,7	3,5	–	87,9	–	–	–	3,9
Футеровка хромомагнезитова	2,0	8,0	4,0	45,0	–	–	–	41,02

Таблиця 12 - Склад рудно-відновної суміші до та після обробки

Склад блоку	Утримується, %	
	до коксування	після коксування*
шлак МнС	53,6	57,3
вапно	26,4	28,2
коксівий дріб'язок	4,0	4,3
к.п.	16,0	10,2

* - після коксування в блоці залишається 60% вуглецю кам'яновугільного пеку.

Таблиця 13 - Основні технологічні параметри обробки чавуну методом ДГВ

Маса чавуну ($M_{мет}$), кг	Час обробки, з	Температура чавуну, °С		I, А	U, В	P, Вт
		до обробки	після обробки			
30,18	484	1507	1390	250	45	11200

Обробку чавуну проводили в індукційній печі ІСТ-0,06 з основною хромомагнезитовою футеровкою. Після розплавлення шихти та нагрівання чавуну до заданої температури, з поверхні розплаву видаляли частину шлаку і проводили відбір проби металу. У ході обробки потужність у зоні дуги забезпечувалася величиною сили струму, контрольованої за допомогою амперметра, встановленого на панелі приладів джерела живлення ТІР-630 і напругою. Тривалість обробки визначалася енергетичними параметрами процесу та для даного експерименту становила ~8 хв.

По закінченню обробки робили вимір температури та відбирали пробу металу та шлаку. Залишки рудно-відновного блоку зважували та заміряли його геометричні розміри (рисунок 23). Середня швидкість витрати рудно-відбудовних блоків склала 0,42 мм/с, а питома потужність 4,7 Вт/мм² площі

поперекового перерізу рудно-відбудовного блоку.



Рисунок 23 - Загальний вид рудно-відновного блоку після обробки

Експериментальні дані, отримані після проведення обробки металевого розплаву методом ДГВ, представлені в табл. 14.

Таблиця 14 - Ступінь витягу елементів і хімічний склад металу

Ступінь витягу, %		Вміст, %						Перейшло в чавун, %		
		до обробки			після обробки					
Mn	Si	Mn	Si	C	Mn	Si	C*	Mn	Si	C
74	37	0,580	1,490	3,370	0,655	1,560	3,490	0,075	0,070	0,120

*- збільшення вмісту вуглецю в чавуні відбулося за рахунок руйнування зануреного в нього контактного графітового вуглецю.

За результатами хімічного аналізу визначали кількість SiO_2 і MnO , що прийняли участь у карботермічному відновленні приспускаючи, що кремній і марганець відновлюються тільки зі шлаків силікомарганцю, а кремнезем, внесений у рудну частину вапном не відновлюється, тому що він зв'язаний у міцні сполуки:

В результаті відновлення змінилася кількість SiO_2 і MnO у шлаці силікомарганцю (табл. 15).

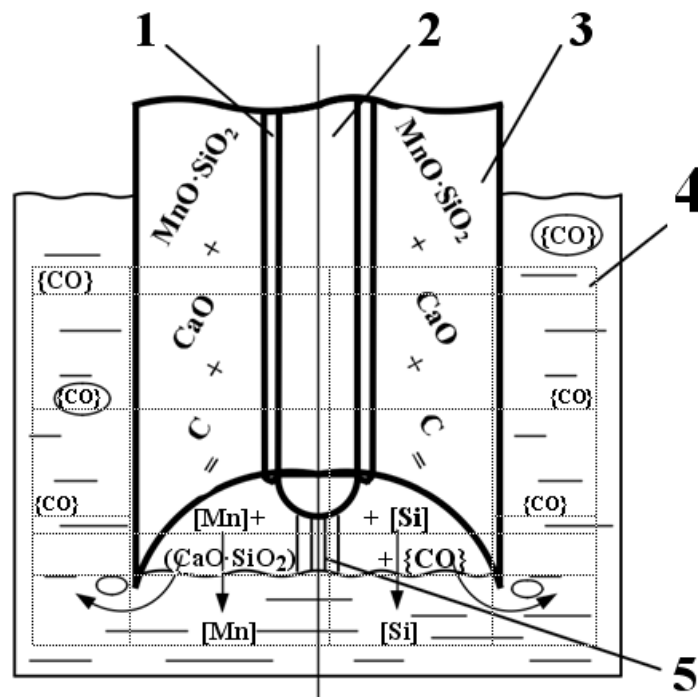
Таблиця 15 - Кількість компонентів і маса шлаку МнС після відновлення

Матеріал	Кількість компонентів, г								
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	P ₂ O ₅	S	Інш.	Σ
Шлак МнС	39,403	120,468	32,878	12,047	38,148	0,251	4,769	3,012	250,976
Відновлено	–	45,231	–	–	28,431	–	–	–	73,662
Отримано	39,403	75,237	32,878	12,047	9,717	0,251	4,769	3,012	177,314

Для визначення рентабельності процесу дугового глибинного відновлення елементів у порівнянні з технологією розкислення-легування металевих розплавів феросплавами крім матеріальних витрат важливе значення має оцінка енергетичних параметрів обробки. Особливості тепло-масообмінних процесів, що протікають в обмеженому просторі дугового вузла оцінювали на конкретному прикладі витягу марганцю з відвального шлаку плавки силікомарганцю. Принципова схема процесу дугового глибинного відновлення елементів представлена на рисунку 24.

В умовах проведених експериментів у якості металургійної ємності для обробки розплаву методом ДГВ марганцю індукційна піч ІСТ-0,06.

Обробка розплаву методом ДГВ у тиглі індукційної печі проводилася при відключеному індукторі. При використанні в якості основної рудної сировини силікомарганцевого шлаку, згідно проведеного аналізу хімічного складу проб, було встановлено, що вміст марганцю в металі збільшився на 22,764 г або 0,075% (22,024 г відновилося з рудно-відбудовної суміші та 0,740 г перейшло зі сталеві трубки комбінованого електроду), а кремнію на 21,246 г або 0,070% (21,108 г відновилося з рудної суміші та 0,138 г перейшло зі сталеві трубки комбінованого електроду). Таким чином, кількість відновлених зі шлаку марганцю та кремнію склала 0,40 і 0,754 моля відповідно. На підставі цих даних можна провести аналіз хімічних реакцій, що протікають при дуговому глибинному відновленні.

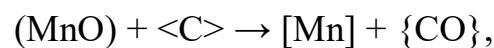
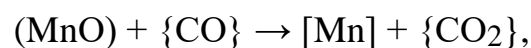


- 1 – сталевая трубка; 2 – электродна суміш; 3 – рудно-відновна суміш;
4 – металевий розплав; 5 – дуговий розряд

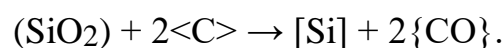
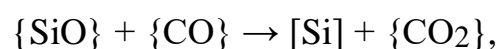
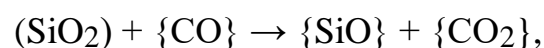
Рисунок 24 – Принципова схема процесу ДГВ

Відповідно до величини зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу, відновлення марганцю та кремнію з їхніх оксидів вуглецем починається при температурах 1400⁰С и 1640⁰С відповідно, через газову фазу [28]:

для марганцю:



для кремнію:



У процесі дугової обробки вся теплова енергія, що підводиться на реакційну поверхню (каверну в торцевій частині блоку) витрачається не тільки на відновні процеси, але і йде на нагрівання розплаву, що обробляється, а також втрачається через дуговий блок, футеровку та дзеркало металу. Крім того, у випадку реалізації процесу в індукційній печі частина тепла, що підводиться несеться водою, яку використовують для охолодження індуктора та водоохолоджувальних елементів джерела живлення.

4.4 Технологічні рекомендації процесу дугового глибинного відновлення марганцю

Для розкислення-легування металу методом дугового глибинного відновлення елементів зі шлаку виробництва силікомарганцю необхідна реалізація цілого ряду підготовчих і технологічних операцій, до котрих можна віднести (рисунок 25):

- підготовку встаткування та шихтових матеріалів;
- визначення конструктивних параметрів і складу рудно-відновних блоків (РВБ);
 - виготовлення РВБ;
 - відбір і аналіз проби металу для уточнення технологічних параметрів позапічної обробки і її тривалості, що дозволяють одержати необхідний склад та температуру сталі (чавуну);
 - обробку розплаву методом ДГВ;
 - збирання продуктів плавки, огляд технологічного встаткування та підготовка його до обробки наступних об'ємів металу.

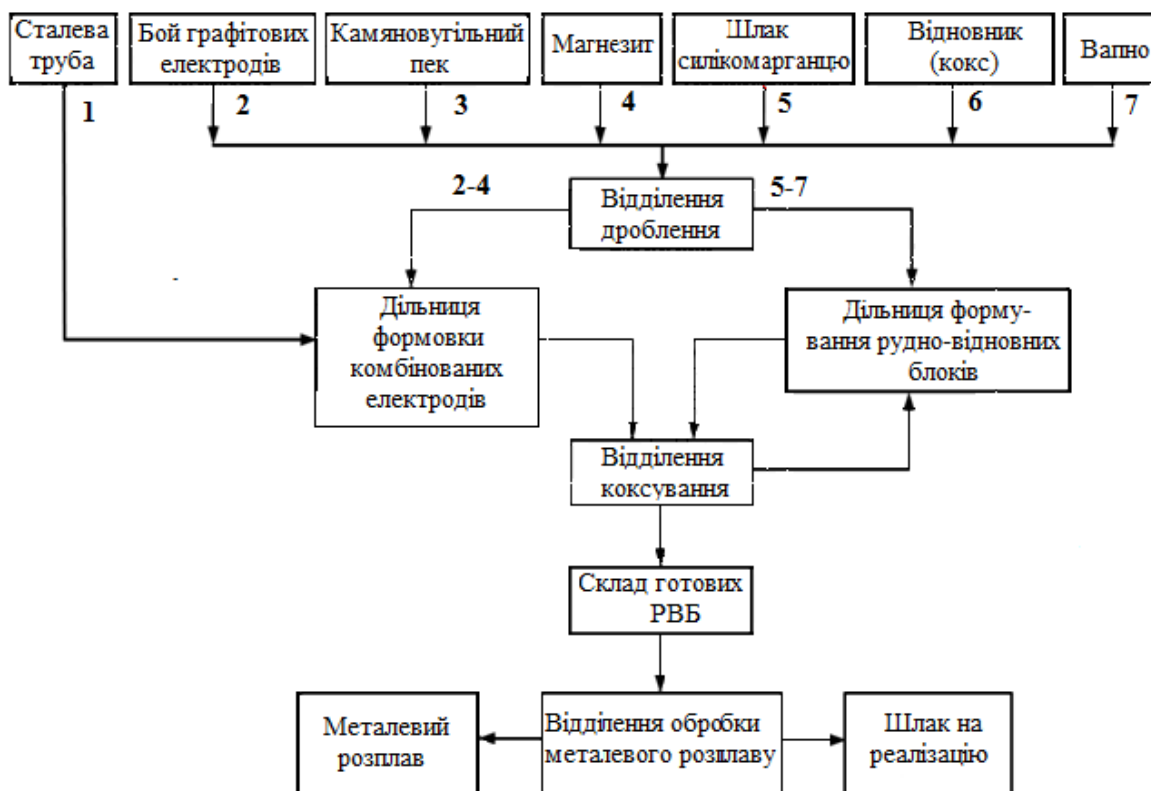


Рисунок 25 - Загальна схема виготовлення РВБ для позапічного розкислення-легування залізовуглецевих розплавів

У якості основного технологічного встаткування для обробки використовується безпосередньо ємність із металом (тигель індукційної печі, ванна ДСП або ківш), де і відбувається обробка методом ДГВ, джерело живлення, спеціальний кронштейн для занурення РВБ у метал і підведення струму (для випадку обробки в індукційній печі та ковші) або електродотримачі ДСП. У якості допоміжного устаткування виступає вимірювальна апаратура для контролю сили струму, напруги, потужності, що підводиться, витрати електроенергії, термопари для виміру температури розплаву та пробозбірники для відбору проби металу та при необхідності шлаку на хімічний аналіз.

Шихтові матеріали, що використовують для обробки розплаву методом ДГВ повинні бути попередньо розмелені та просіяні через сито з розмірами гнізд $-0,63$ мм.

Для виготовлення РВБ необхідно в першу чергу виготовити

комбінований електрод, який виконується у вигляді сталеві трубки з отворами $\varnothing 1-2$ мм через 15-20 мм і заповненою електродною сумішшю, (70% стружки бою графітових електродів, 17,5% кам'яновугільного пеку, 12,5% магнезиту). Отвори $\varnothing 1-2$ мм у сталевій трубці комбінованого електрода необхідні для вільного виходу летючих кам'яновугільного пеку при його коксуванні, а також недопущення видавлювання електродної маси в процесі набивання та коксування. Виконання електрода комбінованим зі сталеві трубки та електродного набивання забезпечує його мінімальний омичний розігрів при підведенні струму в зону електричної дуги. У зоні дуги трубка оплавляється, збільшується дуговий проміжок, і дуга перескакує на вуглецевий сердечник, а після відколювання його фрагмента, під дією, що утворюються при газифікації оксиду магнію газів, знову перескакує на сталеву трубку. Магнезит до складу електродної суміші вводиться для синхронізації швидкостей витрати всіх елементів РВБ. Технологія виготовлення комбінованого електрода та РВБ може виконуватися вручну або на пуансоно-шнековій машині [29].

Після коксування КЕ він якийсь час охолоджується до температури 100-120 $^{\circ}\text{C}$ и його направляють для формування РВБ. Повне охолодження КЕ після коксування недоцільно, тому що формування довкола нього рудно-відновної суміші здійснюється при температурі ~ 100 $^{\circ}\text{C}$.

Для технологічного процесу у відділенні РВБ бажано виготовляти максимально можливий діаметр (з урахуванням параметрів джерела живлення, що використовується та застосовувати для обробки металургійної ємності, а також розмірів склепінених отворів для електродів, за умови обробки в ДСП), а необхідна кількість відновлених елементів забезпечується часом обробки розплаву (висотою витраченого РВБ) на оптимальних параметрах. Крім того, РВБ доцільно виготовляти максимально можливої висоти, що лімітується параметрами устаткування, що використовується для формування та сушіння, а також габаритними (висотними) розмірами ділянки для позапічної обробки і можливостями обладнання для занурення блоків (потужність привода, висота електродотримача. Такий підхід дозволяє одним блоком обробляти кілька

плавок, що спростить підготовчі операції до обробки та підвищить ефективність процесу.

Підготовлений РВБ закріплюють в електродотримачі спеціального кронштейна з можливістю регульованого вертикального переміщення підключеного до джерела живлення. При обробці методом ДГВ у тиглі індукційної печі або в розливочному ковші застосовується переносне стендове обладнання для утримання та вертикального переміщення РВБ. Для замикання ланцюга при зануренні РВБ у розплав можна використовувати другий електрод виготовлений з електродного бою у вигляді графітового стержня або проводити одночасну обробку двома РВБ. Електроживлення дугового вузла РВБ відбувається від зварювального джерела струму або однофазного пічного трансформатора. Один полюс електричного ланцюга підключається на РВБ, другий до додаткового контактного елемента ланцюга на розплав.

Технологія розкислення-легування та нагрівання залізовуглецевого розплаву дуговими РВБ включає наступні операції:

- попереднє одержання рідкої ванни металевого розплаву;
- відбір проб для хімічного аналізу та визначення температури;
- розрахунки за результатами хімічного аналізу необхідної кількості марганцю та кремнію;

- вибір технологічних параметрів процесу та визначення часу обробки наявними РВБ певного розміру та складу. Для збільшення вмісту марганцю в розплаві масою 1 т на 0,10% можна рекомендувати наступні технологічні параметри обробки: діаметр РВБ – 269 мм; діаметр сталевий труби для КЕ – 88×3,5 мм; глибина пускової каверни в занурювальній частини РВБ – 147 мм; необхідна висота рудно-відновної частини блоку, що витрачається – 384 мм; потужність, що підводиться в зону дугового розряду ~285000 Вт; час обробки ~ 9,5 хв. При середньому ступені відновлення Mn 74% і Si 37 % швидкість їх витягу складе 0,0018 кг/с і 0,0017 кг/с відповідно;

- обробка розплаву методом ДГВ, технологія якої полягає в наступному:
- опускання електродів у розплав ванни та запалювання дуг. Питома

потужність, що підводиться у процесі обробки металу методом ДГВ марганцю та кремнію з рудної суміші на базі силікомарганцевого шлаку повинна становити 4,5-6,0 Вт/мм² площі поперекового перетину РВБ. Хід обробки може контролюватися візуально з використанням показань приладів для визначення електричних і енергетичних параметрів процесу;

- після закінчення заданого часу обробки розплаву та спалюванні визначеного розрахунками кількості РВБ технологічний процес зупиняють;

- роблять відбір проб, замір температури та при відповідності отриманих результатів заданим параметрам відправляють метал на розливку;

- непридатні для подальшого використання недогарки витрачених РВБ утилізують.

Температура розплаву перед обробкою повинна бути близькою до 1500 °С або вище якщо це потрібно для успішного наступної розливки. Корегування кінцевої температури може проводитися за рахунок дугового (індукційного) нагрівання у випадку обробки в печі.

З метою скорочення витрат, максимально можливого використання рудно-відновного блоку та остаточного корегування температури розплаву заглибленою дугою доцільно використовувати на його верхньому торці, призначеному для підключення електрода «холосту» частину. Ця частина блоку може виконуватися з дешевих формувальних сумішей або суміші піску і дозволяє повністю спалювати блок, нагрівати розплав заглибленою дугою, а також при необхідності насичувати розплав кремнієм.

Аналіз проведених лабораторних плавок показує, що наскрізний витяг марганцю з рудного матеріалу (силікомарганцевого шлаку і шламу, а також передільного шлаку) при використанні процесу ДГВ складає 68-82% і майже у два рази вище наскрізного витягу марганцю з марганцевої руди при одержанні феросплавів і подальшому легуванні ними чавуну та сталі [30].

В порівнянні із традиційною обробкою феросплавами метод ДГВ дозволяє знизити собівартість технології. У випадку використання шихти більш багатих марганцем матеріалів і матеріалів, у яких марганець присутній у

вигляді оксиду (шлам, передільний шлак) ефективність процесу збільшується ще більше.

Необхідно відзначити, що отриманий при переробці передільного шлаку максимальний ступінь витягу кремнію найімовірніше обумовлений високою температурою розплаву перед обробкою.

Отримані результати свідчать про те, що нова технологія дугового глибинного відновлення марганцю зі шлаку силікомарганцю в залізовуглецеві розплави може бути цілком конкурентоспроможною в порівнянні із традиційними технологічними схемами, що передбачають використання феросплавів.

ВИСНОВКИ

1. На підставі аналізу літературно-патентних джерел визначені ресурсо-екологічні проблеми металургії України пов'язані з виробництвом марганцевих феросплавів і подальшою обробкою ними залізовуглецевих розплавів. Відзначено, що більша частина марганцю губиться у вигляді різних відходів і необхідний пошук високоефективних схем їх рециклінгу.

2. Для витягу марганцю із силікомарганцевого шлаку у роботі запропоновано метод вуглетермічного дугового глибинного відновлення реалізація якого припускає розв'язання цілого комплексу технологічних завдань.

3. Дослідження фізико-хімічних властивостей матеріалів, що використовуються у якості шихти для технології дугового глибинного відновлення дозволило встановити, що різні фракції силікомарганцевого шлаку не мають суттєвих відмінностей по вмісту марганцю присутнього в ньому у вигляді силікату та для формування монолітного рудно-відновного блоку. Для підвищення температури плавлення рудно-відновної суміші та активності марганцю процес витягу марганцю доцільно проводити в присутності заліза, при використанні в шихті вапна та відходів металургійного коксу.

4. Встановлено, що синхронна витрата всіх елементів рудно-відновного блоку, і максимальний ступінь витягу з нього марганцю має місце при швидкості витрати 0,40-0,45 мм/с, початковій температурі обробки близької до температури відновлення марганцю із силікату та основності рудно-відновної суміші 1,4.

6. Отриманий наскрізний витяг марганцю з рудного матеріалу (силікомарганцевого шлаку і шламу) при використанні процесу ДГВ склав 68-82% і майже у два рази вище наскрізного витягу марганцю з марганцевої руди при одержанні феросплавів і подальшій обробці ними чавуну та сталі.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Ферросплавная промышленность Украины: современное состояние, направления и перспективы развития / С.Г. Грищенко, В.С. Куцин, П.А. Кравченко [и др.] // Электromеталлургия. – 15.11.2013. – № 11. – С. 3-8.
2. Карабасов Ю.С. Сталь на рубеже столетий /. Карабасов Ю.С. – М.: МИСиС, 2001. – 664 с.
3. Гольдштейн М.И. Специальные стали / Гольдштейн М.И., Грачев С.В., Векслер Ю.Г. – М.: МИСиС, 1999. – 408 с.
4. Гаврилов В.А. Силикотермия марганца. / В.А. Гаврилов, М.И. Гасик. – Днепропетровск: «Системные технологии», 2001. – 512 с.
5. Гасик М.И. Марганец. / Гасик М.И. – М.: Metallургия, – 1992. – 608 с.
6. Каблуковский А.Ф. Производство стали и ферросплавов в электропечах: [учеб. пособие для техникумов] / А.Ф. Каблуковский. – М.: Metallургия, 1991. – 335 с.
7. Еднерал Ф.П. Электromеталлургия стали и ферросплавов / Еднерал Ф.П. – М.: Metallургия, 1977. – 488 с.
8. Перетягин Василий Александрович Исследование особенностей механизма и кинетики высокотемпературного восстановления марганца из рудоугольных смесей с целью интенсификации процесса производства ферросплавов [Электронный ресурс]: Дис. канд. техн. наук: 05.16.02. – М.: РГБ, 2003.
9. Рысс М.А. Производство ферросплавов / Рысс М.А. – М.: Metallургия, 1985. – 344 с.
10. Переработка шлаков и безотходная технология в металлургии / [М.И. Панфилов, Я.Ш. Школьник, Н.В. Орининский и др.] – М.: Metallургия, 1987. – 238 с.
11. Волошин В.М., Зубкевич В.Ю. "Способ термографической кусковой сепарации сырья (варианты) и устройство для его осуществления (варианты)", номер международной публикации WO 2005/118148 A1 от 15.12.05 г. (международная заявка PCT/UA2004/000036 от 03.06.04 г.) – 117 с.

12. С22В7/04 (2006.01) Серегин Александр Николаевич (RU), Ермолов Вик-тор Михайлович (RU), Серегина Наталья Викторовна (RU), Москвина Татьяна Павловна / способ переработки марганецсодержащих отвальных шлаков/ Опубликовано: 27.11.2009 / Заявка: 2008120885 / 02, 28.05.2008 / Федеральное государ-ственное унитарное предприятие "Центральный государственный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина" (RU).

13. Внепечная обработка железоуглеродистого расплава методом глубинно-го восстановления ЩЗМ / В.Н. Дорофеев, Е.Б. Теплицкий, С.Б. Эссельбах, С.В. Куберский, С.В. Семирягин [и др.] // Матер. междунар. науч. техн. конфер. посвящ. 90лет со дня рожд. В.И. Явойского. Производство стали в XXI веке. Прогноз, процессы, технологии, экология. – Киев-Днепродзержинск 15-19.05.2000 г. НТУ КПИ. – С. 318-321.

14. Рафинирование чугуна и стали в ковше погружаемой электрической ду-гой / К.Г. Низяев, Б.М. Бойченко, А.Н. Стоянов [и др.] // Теория и практика ме-таллургии, – 2003. – №4. – С. 23-26

15. Перетягин Василий Александрович Исследование особенностей меха-низма и кинетики высокотемпературного восстановления марганца из рудоуголь-ных смесей с целью интенсификации процесса производства ферросплавов [Элек-тронный ресурс]: Дис. канд. техн. наук: 05.16.02. – М.: РГБ, 2003.

16. Гасик М.И. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. Учебник. / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев – М.: СП Интернет-Инжиниринг. 1999. – 764 с.

17. Камкина Л.В. Исследование кинетики восстановления элементов в шихтах $MnO-SiO_2-C$ / Л.В. Камкина, С.Т. Ростовцев, Р.В. Анкудинов // Металлы. – 1977. – №1. – С. 26-32.

18. Дакуорт У.Э. Электрошлаковый переплав. / У.Э. Дакуорт, Дж. Хойл, пер. с англ. – М.: Металлургия, 1973. – 192 с.

19. Десульфурация чугуна в ковше магнием, восстановленным под уровнем жидкого металла в зоне электрической дуги / К.Г. Низяев, Б.М. Бойченко, А.Н. Стоянов [и др.] // V Miedzynarodowa Sesja Naukowa «Nowe

technologie i osiagniecia w metalurgii i inzynierii materialowej». Czestochowa. – 2004. -Czesc 1. - seria Metalurgia. – nr 39. – Str 49-52.

20. Чернобровин В.П. Электропроводность хромоугольных брикетов и их компонентов для производства феррохрома / В.П. Чернобровин, В.Б. Шмыга, Р.А. Хидиятов, Г.Г. Михайлов, И.Ю. Пашкеев, А.В. Сенин // Вестник ЮУрГУ, № 3, Серия «Металлургия», выпуск 5 – ЮУрГУ: – 2005. – С. 66-69.

21. Пат. 38559А Украина, МКИ С 21 С 7/064. Углеродный электрод / Семи-рягин С.В., Дорофеев В.Н., Теплицкий Е.Б., Эссельбах С.Б., Куберский С.В. – № 2000074474; заявл. 25.07.00; опубл. 15.05.01, Бюл. №4. – 3 с.

22. Келе З. Потребление электроэнергии и расход электродов в дуговых печах / З. Келе // Черные металлы, – 1993. – Май. – С. 43-53

23. Совершенствование конструкции восстановительных блоков процесса дугового глубинного восстановления / С.В. Семирягин, С.В. Куберский, С.Б. Эссельбах [и др.] // Процессы литья. – 2003. – №2.– С.15-17.

24. Куберский С.В. Анализ технологических параметров обработки металла методом дугового глубинного восстановления марганца / С.В. Куберский, М.Ю. Проценко, С.Б. Эссельбах, С.В. Семирягин // Наукові праці ДонНТУ. №1(16)-2(17) – Донецк: ДонНТУ, 2013. – С. 96-106.

25. Лесков Г.И. Электрическая сварочная дуга / Лесков Г.И. – М.: Машиностроение. – 1970. – 335 с.

26. Проценко М.Ю. Исследование электродугового восстановления марганца и кремния из ферросплавных отходов / М.Ю. Проценко, С.В. Куберский, С.В. Семирягин // Metallurgical and Mining Industry. № 7, 2010. – С. 169-170.

27. Куберский С.В. Повышение эффективности извлечения элементов из отходов в условиях заглубленного в металлический расплав дугового разряда / С.В. Куберский, М.Ю. Проценко // Материалы XI Международной научно-практической конференции «ЛИТЬЕ. Metallurgy. 2015» (26-28 мая 2015 г.): – Запорожье. – Выставочный центр Запорожской ТПП «Козак-Палац», 2015. – С. 332-334.

28. Перевозчиков А.И. Разработка и исследование технологии десульфурации чугуна магнием, восстановленным в жидком металле: автореф. дис. канд. техн. наук: 23.11.93 ДметАУ. / А.И. Перевозчиков. – Днепропетровск, 1993, – 19 с.

29. Промышленное опробование технологии получения магниезального марганцевого агломерата и выплавки силикомарганца с его использованием / М.И. Гасик, И.Г. Кучер, Б.Ф. Величко [и др.] //Сталь, – 1983. – № 11. – С. 34-36.

30. Проценко, М.Ю. «Разработка ресурсосберегающей технологии глубинного дугового восстановления марганца из шлака силикомарганца в железоуглеродистые расплавы», диссертация кандидата техн. наук. Донбасский государственный технический университет, Лисичанск, 2016.