

УДК 669.15.74-198

<https://doi.org/10.34185/tpm.5.2019.02>

*Величко О.Г., Мьяновська Я.В., Карбовничек М., Ду Юньшен,
Мішалкін А.П., Камкіна Л.В.*

Безвідходна окислювальна дефосфорація високофосфористих марганцевих сплавів за участю охолоджувачів плавки

*Velichko O., Myanovska Ya., Karbovnichek M., Du Yunshen,
Mishalkin A., Kamkina L.*

Refining of manganese alloys with high content of phosphorus obtained in electrometallurgical dephosphoration of manganese ores

Підтверджена доцільність проведення процесу дефосфорації сплаву в одну стадію з використанням брикетованої суміші, яка включає залізу окалину, вапно, боксит та ортосилікат натрію при їх наступному співвідношенню, ваг. %: залізна окалина - 52,0...57,4; вапно - 6,2...8,6; боксит - 4,5...6,2; ортосилікат натрію - 30,5...30,4. Досягнута ступінь дефосфорації супутнього марганцевого сплаву становить біля 70%, вміст марганцю в сплаві - 64,6%. Реалізація дефосфорації за розробленим способом дозволила підвищити коефіцієнт наскрізного вилучення марганцю з вихідної сировини. Виключення зі складу матеріалів для дефосфорації фтористих з'єднань підвищує екологічну чистоту процесу рафінування. В реальних умовах виробництва при здійсненні процесу дефосфорації супутнього сплаву можливо застосування різних схем обробки та умов його проведення. При утворенні супутнього сплаву з температурою ~ 1300°C в умовах виробництва малофосфористого шлаку, з метою мінімізації витрат на проведення дефосфорації сплаву з використанням наявного обладнання цеху, проведення процесу рафінування може бути реалізовано за наступною схемою у разі наявності установки піч - ківш для зовнішнього підігріву розплаву та продувки ванни аргонем схема процесу дефосфорації може включати проведення наступних операцій: присадка 100% попередньо брикетованої ШУС, на дно ковша, транспортування ковша на установку піч-ковш, де буде підтримуватися по ходу рафінування оптимальна температура. Це дозволить збільшити час рафінування, а відповідно і більшу повноту протікання процесу рафінування.

Ключові слова: високо фосфористий супутній сплав, шлакоутворююча суміш, піч-ківш, повнота дефосфорації.

The expediency of carrying out the process of dephosphorization of the alloy in one stage using a briquetted mixture, which includes iron scale, lime, bauxite and sodium orthosilicate in their following ratio, wt. %: Iron scale - 52.0... 57.4; lime - 6.2... 8.6; bauxite - 4.5... 6.2; sodium orthosilicate - 30.5... 30.4. The achieved degree of dephosphorization of the accompanying manganese alloy is about 70%, the manganese content in the alloy - 64.6%. The implementation of dephosphorization according to the developed method allowed to increase the rate of throughput of manganese from the raw material. Exclusion from the composition of materials for dephosphorization of fluoride compounds increases the environmental friendliness of the refining process. In the real conditions of production in the process of dephosphorization of the associated alloy may use different processing schemes and conditions of its implementation. In the formation of a concomitant alloy with a temperature of ~ 1300°C in the production of low-phosphorus slag, in order to minimize the cost of dephosphorization of the alloy using existing shop equipment, the refining process can be implemented according to the following scheme and purging the bath with argon, the dephosphorization process scheme may include the following operations: adding 100% pre-briquetted SHUS, to the bottom of the bucket, transporting the bucket to the installation of the oven-bucket, where the optimum temperature will be maintained during refining. This will increase the refining time and, consequently, greater completeness of the refining process.

Key words: highly phosphorous concomitant alloy, slag-forming mixture, ladle furnace, completeness of dephosphorization.

Вступ. Забезпечення збалансованого розвитку виробництва феросплавів в сучасних умовах можливо шляхом розробки технологій на основі раціонального використання матеріалів природної ресурсної бази. Основними завданнями розробки інноваційних технологічних рішень є підвищення коефіцієнта наскрізного вилучення провідних елементів з сировини, збільшення випуску товарної продукції високої якості і, відповідно, зменшення кількості техногенних відходів. Створення раціональної технології дефосфорації відходів, що містять марганець, можливо на підставі вивчення фізико-хімічних особливостей, теплової сторони процесів рафінування зі створенням умов, які забезпечать підвищення коефіцієнта наскрізного вилучення марганцю, ступеня дефосфорації сплаву і

Величко Олександр Григорович – чл.-кор. НАНУ, ректор НМетАУ
Мьяновська Яна Валеріївна – к.т.н., доц. НМетАУ
Карбовничек Мирослав – д.т.н., проф. Краков, Польща
Ду Юньшен - аспірант
Мішалкін Анатолій Павлович - к.т.н., доц. НМетАУ
Камкіна Людмила Володимирівна – д.т.н., проф. НМетАУ.В.

екологічної чистоти процесу, в першу чергу при зменшенні кількості техногенних відходів, які важко утилізуються.

Аналітичний огляд існуючих технологічних рішень рафінування від фосфору сплавів на основі марганцю.

На відміну від марганцевих руд Австралії, Індії, ПАР, які містять фосфору відповідно в мас. %: 0,0013; 0,012; 0,008, руди України мають більш високий вміст фосфору. Так в рудах Нікопольського родовища міститься фосфору в мас. %: 0,15...0,3 в оксидних рудах і до 0,6 в карбонатних рудах [1]. Цей факт істотно впливає на технологію отримання низькофосфористого шлаку і товарного феромарганцю. Необхідно також відзначити, що припустима концентрація фосфору в марганцевих фе-

Velichko O.G.,
Myanovska Ya. - Ph.D., Assoc NMetAU
Karbovnichek M. - Doctor of Technical Sciences, prof. Krakov
Du Yunshen - graduate student NMetAU
Mishalkin A. - Ph.D., Assoc NMetAU
Kamkina L. - Doctor of Technical Sciences, prof. NMetAU

росплавах постійно регламентується [2, 3]. Для відповідальних марок сталі з високими службовими характеристиками вміст фосфору строго обмежується [4]. Одним з факторів зниження вмісту фосфору в сталях є зменшення його вмісту в марганцевих феросплавах [5]. Його ефективність визначається рівнем розвитку теорії та практики феросплавного виробництва.

Рафінування сплавів від фосфору, а також вторинних продуктів їх виробництва, до складу яких входять елементи з високою хімічною спорідненістю до кисню (Mn, Cr, Ti, Nb, V і ін.), є важливим завданням теорії і практики. Підвищення конкурентної боротьби за ринки збуту продукції вимагає від виробників феромарганцю отримувати сплави з масовою часткою фосфору $0,15 \div 0,35\%$, в яких відношення $[P]/[Mn]$ має становити $0,0019 \div 0,0045$ і менше [1].

Значний інтерес металургів до розробки способів рафінування марганцевих сплавів пояснюється необхідністю істотного зниження в сплавах і сталях вмісту фосфору, основним джерелом надходження якого в сплав є марганцеві руди. Рафінування розплавів, одержаних на їх основі, в окислювальних умовах шляхом продувки розплавів газоподібним киснем або шляхом присадки твердих окислювачів представляється малоефективним. У цих умовах разом з фосфором в шлак може перейти і частина марганцю - елемента з більш високою хімічною спорідненістю до кисню. Утворений шлак на основі оксидів цих елементів, насичений фосфором, є техногенним відходом, що важко утилізується. Раціональне рішення задач такого типу дозволить отримувати додаткову кількість сталей і сплавів, збільшивши при цьому коефіцієнт наскрізного вилучення цінних легуючих елементів з вихідної сировини при гарантовано низькому їх угару.

Існуючі способи рафінування сплавів на основі марганцю та інших елементів з високою хімічною спорідненістю до кисню можна розділити, виходячи з їх фізико-хімічної суті, технологічних особливостей і типу одержуваних продуктів на декілька груп.

По агрегатному стану об'єкта рафінування:

- рафінування сплаву в твердому або рідкому стані з отриманням продукту - низькофосфористого марганцевого сплаву і відходу - шлаку насиченого сполуками фосфору.

За типом основних реакцій, які забезпечують інтенсивне і досить повне переведення фосфору в заданому напрямку: окислювальні, відновлювальні, окислювально-відновлювальні або обмінного типу.

У напрямку основної реакції рафінування, яка забезпечує переведення фосфору:

- з металу в шлакову фазу з метою отримання металевого сплаву на основі марганцю з низьким вмістом в ньому фосфору з досягненням високих значень коефіцієнта розподілу фосфору між шлаком і металом;

- з металу в газову фазу шляхом утворення його летких з'єднань;

- із залишенням фосфору в металевій фазі з отриманням низькофосфористого марганцевого шлаку.

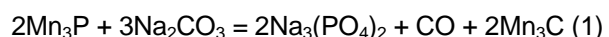
За температурою рафінування металу. Найбільш доцільно проводити рафінування металів і сплавів при температурі, яка відповідає даній технологічній схемі їх отримання. Наприклад, при рафінуванні ванадієвого шлаку кисневою продувкою використовують вихідний фізично холодний чавун ($T_{ч} = 1250-1300^{\circ}\text{C}$). Вихідна температура супутнього марганцевого сплаву становить $1320 - 1350^{\circ}\text{C}$.

За кількістю окремих стадій, які вирішують відповідні технологічні задачі за рахунок реалізації як відновлювальних так і окислювальних реакцій.

З накопиченням нових даних наведена класифікація може бути розширена або уточнена.

На основі ретельного аналізу фізико-хімічної сутності, переваг та недоліків найбільш поширених способів видалення фосфору із марганцевого сплаву в твердому або рідкому стані, які підтверджені патентами, або випробувані в промислових умовах, можливо зробити обґрунтовані висновки. Існуючим способам дефосфорації феромарганцю притаманні недоліки, які обмежують або практично виключають можливість їх використання в промислових умовах (табл.1).

Так, в способі дефосфорації феромарганцю в твердому стані передбачається використання твердого феромарганцю, що потребує попередньої кристалізації сплаву з наступним його подрібненням і нагріванням, необхідним для проведення дефосфорації сплаву при температурі $900-950^{\circ}\text{C}$ сумішшю $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ (1-3: 1), яку змішують з феромарганцем у співвідношенні 1:1÷2 [6]. Дефосфорація феромарганцю за цим способом здійснюється за наступною реакцією:



Отримані при апробації цього способу результати свідчать про те, що дефосфорація марганцевих сплавів (ФМн70, ФМн88Р30) тільки розплавом CaCl_2 , а також сумішшю CaCl_2 і NaCl дозволяє отримати зниження фосфору в межах 11-25%. Досягти високих ступенів переведення фосфору зі сплаву в шлак, при використанні легкоплавких сумішей на основі хлористого натрію, кальцію, кальциту, натрієвої селітри і ін., на що вказують автори [6], можливо тільки при високих витратах сумішей зазначеного вище складу. Так ступінь дефосфорації $\sim 80\%$ може бути досягнута при співвідношеннях сіль:сплав, яке дорівнює 1,0. Авторами встановлено, що більш високі показники дефосфорації марганцевих сплавів досягаються при використанні легкоплавких солей з додаванням кисневомісних компонентів: NaOH , Na_2CO_3 , NaNO_3 і CaCO_3 .

Джерело	Об'єкт рафінування	Характеристики аналізованого способу		Результати обробки
		Основна реакція дефосфорації/склад реагента-десульфуратора	Температура рафінування, °С; стан сплаву; тривалість процесу обробки	
[5]	Феромарганець, фракція (1÷3 мм)	$2Mn_3P + 3Na_2CO_2 = 2Na_3(PO_4)_2 + CO + 2Mn_3C$; суміш $NaCl-Na_2CO_3$ (1...3):1 з феромарганцем в співвідношенні 1:(1...2)	900-950°С; рідкий сплав обробляється протягом 10-12 хв., твердий - 120хв.	Практична відсутність інтенсифікації процесу факторами зовнішнього впливу. Вимагає виконання додаткових операцій и обладнання.
[6]	Високолегований розплав	$[P] + 3/2H_2O + 3/2C = PH_3 \uparrow + 3/2CO$	При температурі рідкого розплаву	Окислювальний потенціал в реакційній зоні винен бути на рівні 10-18 ÷ 10-20 атм. Пружність парів фосфору над металевим розплавом становить менше 10-8 ÷ 10-9 атм. Виділення шкідливих з'єднань, що містять фтор.
[9]	феромарганець	Шлаки ферохромового виробництва, плавиковий шпат, карбонат натрію, шлаки феротитанового виробництва, карбонат кальцію, гідроксид кальцію, оксиди заліза або марганцю, криоліт - Na_3AlF_6	При температурі рідкого розплаву	Нагрів, розплавлення феросплавів в печі та випуск в ківш, який попередньо нагрівається до 600-900°С, ускладнюється процес. Висока токсичність криоліту.
[12]	Феросилікохром	$5CaO + Si + 2P + C = Ca_3P_2 + 2CaO \cdot SiO_2 + CO$	> 1500°С; рідкий розплав	Комплексні фосфіди заліза та хрому мають високу термодинамічну міцність. Для досягнення високих коефіцієнтів розподілу фосфору необхідно підвищувати вміст кремнію в сплаві.
[16]	феромарганець	$2Mn_3P + 3Na_2CO_3 = 2Na_3(PO_4) + CO + 2Mn_3C$		

Більш перспективним, на наш погляд, є спосіб, в якому передбачається використання твердого феромарганцю, що потребує необхідності попередньої кристалізації сплаву з наступним його подрібненням перед проведенням дефосфорації. Значний час обробки сплаву за практичною відсутністю способів інтенсифікації процесу різко знижує продуктивність та підвищує собівартість продукції. На думку авторів, запропонована ними технологія дефосфорації може становити інтерес при утилізації дріб'язку, який утворюється при розливі, дробленні і класифікації марганцевих сплавів.

Спосіб дефосфорації легуваних розплавів шляхом випаровування фосфору з металу в газову фазу здійснюється у дві стадії [7,8]. На першій - окислювання фосфору до P_2O_5 з подальшим його переходом в шлак. На другій стадії для переводу

фосфору в газову фазу в зону утворення оксидної фази вводиться вуглець у вигляді графіту. Максимальне значення ступеню дефосфорації, отримане в ході рафінування на протязі 3-4 хвилин обробки, становило 50 ÷ 60% з мінімальною втратою хрому. При більш тривалій витримці степінь дефосфорації зніжувалась до 20%. В якості окиснювача можливе використання газокисневих сумішей або твердого окиснювача.

Слід відзначити, що перехід фосфору через шлак в газову фазу представляється малоймовірним, так як пружність парів фосфору над металевим розплавом становить величину менше $10^{-8} \div 10^{-9}$ атм. Для реалізації за даним способом необхідно здійснення реакції: $[P] + 3/2H_2O + 3/2C = PH_3 + 3/2CO$.

Окислювальний потенціал системи повинен бути на рівні $10^{-18} \div 10^{-20}$ атм. Необхідність підтримки низького окислювального потенціалу реакційної зони протягом усього часу рафінування пов'язано зі значними технологічними труднощами, що ставить під сумнів доцільність технологічної схеми для здійснення даного процесу в промислових умовах. Також продуктом даної реакції є PH_3 (фосфін), що відноситься до речовини загальної отруйної дії та потребує додаткових витрат на його нейтралізацію.

Значна кількість компонентів-реагентів (шлаки ферохромового виробництва, плавиковий шпат, карбонат натрію, шлаки феротитанового виробництва, карбонат кальцію, гідроксид натрію, гідроксид кальцію, оксиди заліза або марганцю, кріоліт - Na_3AlF_6), які складають суміші для дефосфорації,

ускладнюють процес дефосфорації феросплавів, тому що включають нагрів сплаву, розплавлення в печі та випуск в ківш, який попередньо нагрівається до $600-900^\circ\text{C}$ [9].

Висока токсичність кріоліту, як джерела утворення HF або шламу його виробництва, є окремим і досить суттєвим недоліком розглядаємого способу, який негативно впливає на екологічну безпеку. В якості додаткової інформації, яка може бути використана при розробці складів шлакоутворюючих рафінуючого призначення і вибору умов, що знижують шкідливий вплив кріоліту, наведено його склад, мас. %: F - 51,5; Na - 22,8; Al - 15,5; SO_4 - 0,35; SiO_2 - 0,18; C - 1,45; Fe_2O_3 - 0,23. Результати проведених термодинамічних розрахунків дозволили отримати температурні залежності констант реакцій утворення HF, SiF_4 і CaSO_4 (рис. 1).

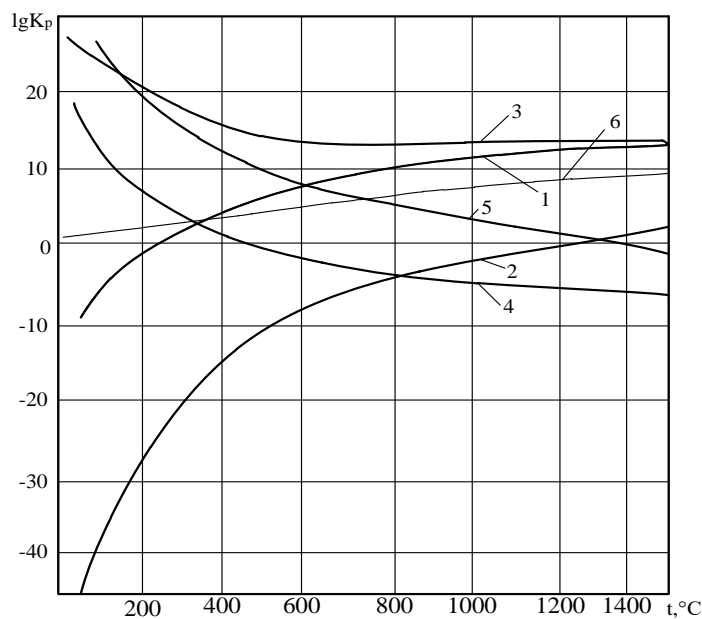


Рис. 1 - Температурні залежності констант реакцій утворення HF, SiF_4 і CaSO_4 за реакціями:

1. $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{HF}\uparrow + \text{CaSO}_4$;
2. $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HF}\uparrow + \text{CaO}$;
3. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$;
4. $4\text{HF} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{CaS} + 2\text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{S}$;
6. $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3$; $\text{H}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Аналіз наведених залежностей свідчить про те, що перехід сірки в сульфатну форму виключає утворення HF по реакції 1.

Для отримання більш повної інформації про небезпеку використання матеріалів, що містять фтористі з'єднання, проведено дослідження змі-

нення концентрації HF на різних відстанях від джерела його виділення (рис. 2).

В якості джерела HF використано дослідні розплавлені шлакові розплави на основі CaO , Al_2O_3 , SiO_2 та CaF_2 при 1300°C .

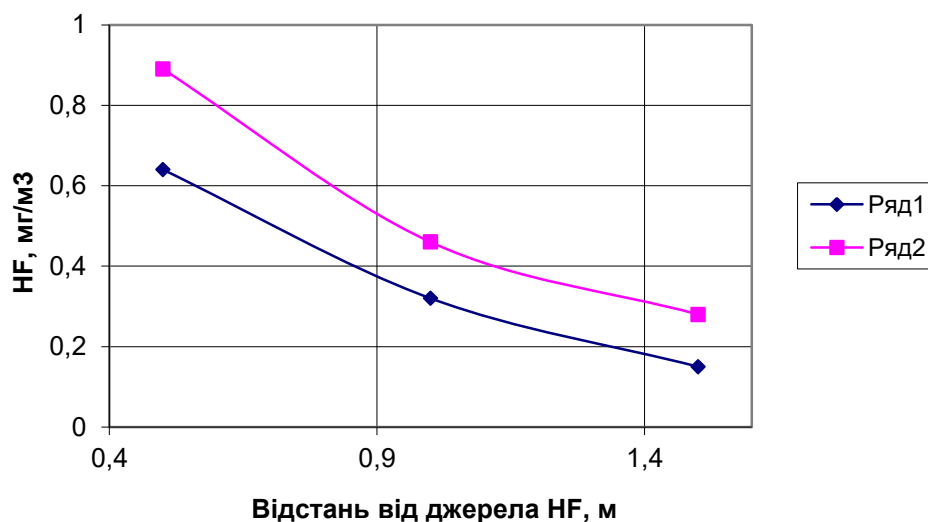
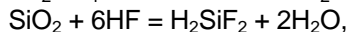
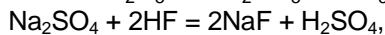
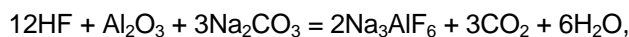
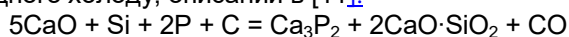


Рис. 2 - Залежність вмісту HF (мг/м³) в атмосфері від відстані від джерела HF (м) - дослідного шлаку при 1300°C: ряд 1 - вміст CaF₂ - 10%; ряд 2 - вміст CaF₂ - 20%.

Експериментальні дані про вміст HF на різних відстанях від джерела його утворення, які представлені на рис. 2, свідчать про те, що необхідний пошук заміників фторвмісних матеріалів, які застосовуються для зниження температури і в'язкості шлакових розплавів, використання яких на заводах країн Євросоюзу заборонено.



Аналіз представлених реакцій (2-4) свідчить про те, що по реакції (1) відбувається утворення криоліту. Для видалення сульфатів з розчинів газоочистки автори пропонують використовувати спосіб виведення сульфатів з використанням природного холоду, описаний в [11].



В роботі [12] проведена оцінка рівноважних коефіцієнтів розподілу фосфору між розплавами в системі Mn - P - Ca - CaF₂ - CaO, насиченими оксидом кальцію при 1600°C, в залежності від вмісту в них фосфору. Встановлено, що зниження температури, приводить до підвищення активності кальцію в шлаку, збільшує ефективність процесу відновлювальної дефосфорації. В роботі також відзначено, що введення заліза в марганець практично не впливає на рівноважний коефіцієнт розподілу фосфору, а введення кремнію і вуглецю декілька збільшує його. З огляду на те, що в реальних умовах в більшості плавильних агрегатів повітряна атмосфера, можна очікувати істотного зниження показника теоретичної дефосфорації. Кисень і азот повітря є більш сильними окислювачами, ніж фосфор, тому в реальних умовах це призведе до важко контрольованої рефосфорації, особливо при високих температурах процесу.

Згідно [10] при нагріванні шлаків електролітичного виробництва алюмінію, які можуть бути використані в якості одного з компонентів суміші для дефосфорації, з великою термодинамічною ймовірністю можуть протікати наступні реакції за участю фторидів кальцію і магнію, що входять до складу шлаків, та фтористоводневої кислоти з концентрацією 25-35% і соди:

У дослідженнях дефосфорації залізохромистих сплавів встановлено, що сплави без кремнію, насичені вуглецем, рафінуються основними шлаками значно гірше [12, 13]. Сумарна реакція дефосфорації феросплаву в відновлювальних умовах має вигляд:

Пропонований авторами спосіб дефосфорації може бути досить ефективно реалізований в умовах шлакової дефосфорації в слабо окислювальних умовах (вакуум або інертна атмосфера при низькому парціальному тиску кисню та азоту). При виконанні цих умов можливий перехід фосфору в газову фазу і зв'язування його в стійкій неметалевій включення типу фосфідів без помітних втрат марганцю або інших елементів, що мають високу хімічну спорідненість до кисню. При цьому, додатковою умовою є використання футерування плавильного агрегату на основі матеріалів з низькими парціальними тисками кисню.

Таким чином, недоліки розглянутих вище способів дефосфорації марганцевих сплавів, які мають комплексний характер, не дозволяють ефективного використовувати ці способи у промислових умовах виробництва марганцевих феросплавів.

До найбільш перспективних для використання в промислових умовах необхідно віднести відомі технології рафінування марганцевих сплавів в окислювальних умовах. При обмеженому обсязі даних про фізико-хімічні особливості способів окислювального рафінування марганцевих сплавів, що містять підвищену кількість фосфору, певний інтерес представляє використання аналогічних даних про особливості отримання шлакового розплаву на основі оксидів ванадію, елемента, з високою хімічною спорідненістю до кисню. Ця технологія реалізується шляхом продувки ванадієвого чавуну киснем через водоохолоджувальну фурму.

Згідно термодинамічних розрахунків теплопродуктивність реакції окислення 1г ванадію в інтервалі температур 1300...1600°C киснем становить понад 14 кДж. Теплопродуктивність ж окислення 1г марганцю - близько 7 кДж, що приблизно в два рази нижче реакції окислення ванадію. Для зниження температури процесу до найбільш раціональної, яка забезпечує більш повне завершення рафінування ванадієвого чавуну від фосфору зазвичай використовують флюс і прокатну окалину [14]. Як флюс використана шлакоутворююча суміш наступного складу в мас. %: SiO_2 - 40...50; Al_2O_3 - 25...30; Fe_2O_3 - 2,5...4,0; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ - 15...25; CaO - 1,2...1,6; MgO - 0,4 і ін. При цьому, окалина виконує дві функції: додатково окислює ванадій і інші домішки чавуну і охолоджує рафінуємий чавун, нагрітий за рахунок теплової енергії реакцій їх окислення, до необхідної температури на випуску. Вагові співвідношення флюсу і окалини визначаються з теплового балансу плавки шляхом розрахунку приходу теплової енергії, підвищення температури рафінуемого металу і розрахунку кількості охолоджувачів плавки, необхідного для зниження температури сплаву. Необхідно відзначити, що значний вміст окалини в суміші, що складається з окалини і флюсу (~ 90% окалина і ~ 10% флюс), є причиною зниження продуктивності даного способу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕФОСФОРАЦІЇ МАРГАНЦЕВИХ СПЛАВІВ

Для створення найбільш раціонального способу дефосфорації марганцевих сплавів проведемо аналогію між фізико-хімічними особливостями переробки марганцевої і залізорудної сировини в рідкі продукти на їх основі. В умовах ведення плавки сталі в кисневому конвертері відбувається окислення надлишкової кількості елементів залізобуглецевого розплаву киснем дуття і оксидами заліза, крім сірки, механізм переведення якої визначається реакцією обмінного типу на межі розподілу метал-шлак при використанні кускового вапна. При донній подачі порошкоподібного вапна в струменях кисню сумарна швидкість десульфурзації, яка визначає ступінь десульфурзації, складається з десульфурзації в об'ємі ванни і на межі розподілу метал - шлак. Таким чином, в результаті проведення киснево-конвертерної плавки отримують сталь і неминучий супутній шлак. Виробництво марганце-

вих сплавів протікає в відновлювальних умовах по ендотермічним реакцій шляхом карботермічного відновлення оксидів марганцю, кремнію та заліза при використанні зовнішніх джерел теплової енергії. Киснево-конвертерний процес реалізується в автогенному режимі. При роботі з марганцевою сировиною реалізуються кілька технологій з отриманням як мінімум двох видів матеріалів.

При виплавці феромарганцю в рудовідновлювальних печах отримують товарні марки феромарганцю і фосфористий шлак. Основним компонентом шихти при виплавці марганцевих сплавів є малофосфористий шлак, який отримують з марганцевих концентратів в рудовідновлювальних печах шляхом селективного відновлення елементів [15]. В залежності від якості руди та складу шлакоутворюючих матеріалів флюсовий спосіб плавки можна розділити на два різновиди: плавка під вапняними шлаками; плавка під магнезито-вапняними шлаками. При кратності шлаку <1,0 та його основності в межах 1,1-1,2 плавка під вапняними шлаками забезпечує вилучення не менше 80% Mn.

У випадку використання бідних руд в шихту вводять переробний низькофосфористий шлак з вмістом ~ 30% SiO_2 і виплавку феромарганцю проводять під магнезито-вапняними шлаками. Основність шлаку $(\text{CaO}+\text{MgO})/(\text{SiO}_2)$ в цьому випадку доводять до 1,6-1,65 за рахунок ~ 10-12% (MgO). Концентрація марганцю в шлаку може бути знижена до 4-7%. Автори [14] стверджують про можливість при використанні, навіть бідної руди з відношенням $(\text{Mn})/(\text{SiO}_2)_p=2$, підвищити вилучення марганцю в сплав мінімум на 10-12% і довести його до 80% та більше. З точки зору термодинаміки фосфор має менше спорідненість до кисню, ніж марганець. Ця особливість використовується для відновлення вуглецю коксика фосфорного ангідриду, оксидів заліза, усіх вищих оксидів марганцю, а також 5-10% закису марганцю до металевих марганцю з отриманням малофосфористого марганцевого шлаку та невеликої кількості металевої фази на основі марганцю, заліза, кремнію, фосфору та вуглецю. При цьому майже увесь закис марганцю та кремнезем переходять в шлак.

Склад малофосфористого шлаку наступний: 60...65% MnO; 28...30% SiO_2 ; 0,02...0,04% P_2O_5 ; 0,5...0,8% FeO; 4,0...6,0% CaO. Температура плавлення шлаку складає близько 1400°C. Перехід марганцю з руди в шлак досягає 90% [16]. Склад металевої фази (супутній високо фосфористий марганцевий сплав): 60...70% Mn; 2...4% P; 5...6% C; 25...30% Fe. Кількість супутньої металевої фази становить 9-10% від маси малофосфористого марганцевого шлаку.

При реалізації аналогічного процесу виробництва мало фосфористого марганцевого шлаку, відомого з [17] отримують малофосфористий шлак в якому міститься 45±46% Mn та 0,01±0,017% фосфору. Крім того при виплавці 1 т такого шлаку отримують 96кг супутнього металу, в якому міститься 35±55% Mn; 27±47% Fe; 4±4,5% P; 0,1±0,3%

Si та 3÷4,0% С. Такий супутній метал є відходом при виробництві марганцевих сплавів, при якому втрачається близько 50кг марганцю на кожну тону отриманого малофосфористого марганцевого шлаку. Аналогічні данні наведено в [18]. Шлак повинен містити не менше 26-28% SiO₂, а інакше він стає рідиною з високою в'язкістю та містить значну кількість корольків високофосфористого металу. Якщо в марганцевій руді вміст кремнезему недо-

статній, то в шихту додають деяку кількість кварциту. Більш доцільно вводити в шихту низькосортну висококремнеземісту марганцеву руду, оскільки вартість такої руди значно нижчих вартості високосортної марганцевої руди и кварциту, а результати плавки виходять однаковими.

Хімічний склад попутного високофосфористого продукту (СВФМС) має розбіг, виходячи з інформації, наведеної в різних джерелах (табл. 1).

Таблиця - Хімічний склад попутного високофосфористого продукту за різними джерелами

компонент	Жуков В.І. [19]	Толочко М. В., [15]	Храпко, С. А [18]	Гасик М.І. [17]	За даними НЗФ
Mn	45...60	65	60...70	35...55	64,6
Si	0,5...1	-	-	0,1...0,3	0,75
C	3...4	5	5...6	3,0...4,0	5,8
P	2...4	3	2...4	4,0...4,5	1,37
Fe	Решта	28	25...30	27...47	решта

Супутній високофосфористий марганцевий сплав (СВФМС) застосовується для розкислення високофосфористих сталей [15] та як джерело фосфору для ливарних чавунів. Втрата частки марганцю з супутнім металом знижує степінь наскрізного вилучення марганцю. Це приводить до накопичування марганцевого відходу з високим вмістом фосфору, який має обмежене застосування. На цей час його використовують, наприклад, при виплавці автоматних високо фосфористих сталей та в ливарному виробництві. Більша частина попутного сплаву відправляється у відвали, що зменшує ефективність розглянутої технології [17].

Зіставлення фізико-хімічних особливостей дефосфорації залізуглецевого розплаву та прогнозуємих умов дефосфорації супутнього марганцевого сплаву (техногенного відходу виробництва малофосфористого марганцевого шлаку) показало, що дефосфорація СВФМС може бути ефективно реалізована двома шляхами. За першим способом можливе отримання товарного феромарганцю шляхом переводу фосфору в шлак за рахунок використання шлакоутворюючої суміші з високою фосфідною ємністю. За другим – отримання переробного малофосфористого марганцевого шлаку та сплаву на основі заліза і фосфору без утворення відходу рафінування сплаву шляхом окислювального рафінування СВФМС при використанні шлакоутворюючих матеріалів з обов'язковим виключенням з їх складу вапна.

Одним з раціональних способів дефосфорації представляється рафінування рідких сплавів з виділенням в окрему першу стадію окислювання кремнію розплаву з подальшою дефосфорацією з використанням шлакоутворюючої суміші (двостадійна схема).

Згідно з двохстадійним способом, дефосфорацію вуглецевого феромарганцю з підвищеним вмістом кремнію проводять у дві стадії [20]:

1 - окислення кремнію одним з відомих в металургії прийомів (марганцевою рудою, введення окалини або продувка киснем);

2 - дефосфорацію сплаву присадками суміші на основі карбіду та фториду кальцію при їх співвідношенні 1: 1.

Реалізація даного способу дозволяє досягати високої ступені рафінування при використанні відносно недефіцитних матеріалів при проведенні рафінування у рідкому стані без необхідності охолодження сплаву до твердого стану. Промислове впровадження даного способу обмежено тим, що на цей час процес не забезпечує ефективного окислення кремнію до вмісту його в сплаві, необхідного для проведення наступного етапу - інтенсивної дефосфорації сплаву. Крім того, при використанні для окислення кремнію газоподібного кисню, значно підвищується температура сплаву та шлаку. Це знижує інтенсивність екзотермічної реакції дефосфорації, збільшує угар марганцю, що відповідно впливає на металургійну цінність сплаву та обмежує застосування способу. При проведенні десиліконізації та дефосфорації сплаву важко контролювати змінення властивостей шлаку - температуру плавлення та в'язкість, зменшуються активності компонентів шлаку, які негативно впливають на повноту дефосфорації сплаву.

Крім того, необхідність ведення рафінування у дві стадії збільшує час рафінування, знижує продуктивність процесу дефосфорації сплаву. Значний інтерес може представляти процес дефосфорації марганцевого сплаву шляхом його окислювального рафінування, який реалізується одностадійно в одному агрегаті конвертерного типу. У цьому випадку значне виділення теплової енергії від реакції окислювання марганцю, кремнію та заліза буде потребувати використання охолоджувачів плавки.

Таки чином, найбільш ефективна за результатами, що можуть бути отримані, є дефосфорація марганцевих сплавів у їх вихідному рідкому стані.

В якості десульфураторів доцільно використовувати шлакоутворюючі з високими рафінуючими здатностями (фосфідною ємністю) або шляхом окислювального рафінування рідкого сплаву з використаних при необхідності додатково матеріалів для охолодження металевої та шлакової фази.

Враховуючи недоліки, розглянутих вище способів зниження вмісту фосфору, розроблено спосіб дефосфорації, технологічна сутність якого полягає в проведенні рафінування сплаву від фосфору та кремнію в одну стадію. Для забезпечення одностадійного проведення процесів десиліконізації та дефосфорації системи Mn-Fe-C-P-Si, в складі компонентів вихідної шлакоутворюючої суміші рафінуючого призначення (ШУСРП) доцільно використовувати в якості окислювача прокатну окалину ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$). В якості компонентів, призначених для створення умов для переводу домішок сплаву в шлакову фазу, використовують матеріали на основі CaO , Al_2O_3 та ортосилікат натрію Na_4SiO_4 .

Результатами експериментальних досліджень обґрунтовано раціональний склад суміші і проаналізовано реакції в системі Mn-Fe-C-P-Si, які не заперечуються формальною термодинамікою. На основі розрахунку енергетичного балансу досліджуемого процесу оцінена можливість проведення дефосфорації без використання зовнішніх джерел теплової енергії. При обґрунтуванні раціонального складу суміші та встановленні ефективних параметрів способу рафінування використана системний метод, що враховує вихідну температуру сплаву, її можливе підвищення в процесі окислювального рафінування, хімічний склад і форму існування в розплаві фосфору, термодинамічні параметри основних реакцій і загальновідомі особливості кінетики дефосфорації та десиліконізації сплавів на основі марганцю та положення класичної схеми дефосфорації сталі.

При обмеженні рівня окислення марганцю та забезпеченні суттєвого зниження фосфору в сплаві, що рафінується, необхідно сформуванню шлакової фази евтектичного складу з високими по відношенню до фосфору рафінуючими властивостями та температурою нижче за температуру сплаву у його вихідному перед рафінуванням стані. З використанням діаграми стану системи SiO_2 - $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ [21] визначили раціональний компонентний склад вихідної суміші для забезпечення отримання шлакової евтектики з температурою плавлення біля 1200°C , що відповідає реальній

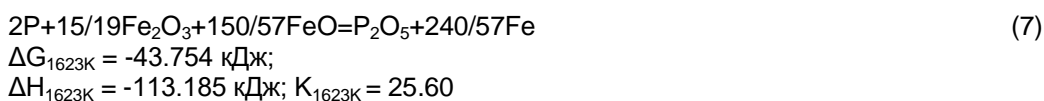
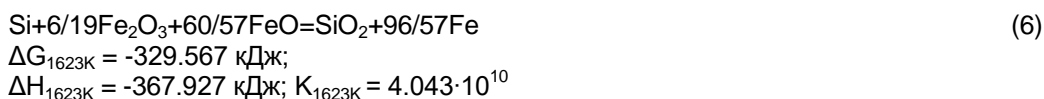
температурі марганцевого сплаву – $1320...1350^\circ\text{C}$. Згідно з діаграмою стану системи SiO_2 - $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ необхідна температура плавлення шлаку ($\sim 1200^\circ\text{C}$) забезпечується наступним вмістом вказаних вище компонентів (мас.%) відповідно: (56...64):(20...26):(10...16). Мінімальна температура плавлення (1165°C) відповідає вмісту компонентів (мас.%) відповідно, 62:23:15. Такий склад рафінуючої суміші забезпечує шлаку на протязі тривалого часу рафінування сплаву високі рафінуючі властивості. З урахуванням результатів аналізу діаграми стану в якості основного компонента - дефосфатора рафінуючої суміші використано ортосилікат натрію (Na_4SiO_4), вміст якого в суміші повинен відповідати кількості, яка необхідна для переводу всього фосфору у шлак.

Проведення процесу дефосфорації рідкого вуглецевого феромарганцю з підвищеним вмістом фосфору і кремнію, який утворюється при виробництві малофосфористого шлаку, в одну стадію потребує використання шлакоутворюючої суміші заданого складу. Раціональним є використання попередньо брикетованої суміші на основі залізної окалини, вапна, бокситу та ортосилікату натрію при їх наступному співвідношенню, ваг.%: Залізна окалина - 52, 0...57,4; вапно - 6,2...8,6; боксит - 4,5...6,2; ортосилікат натрію - 30,5...30,4.

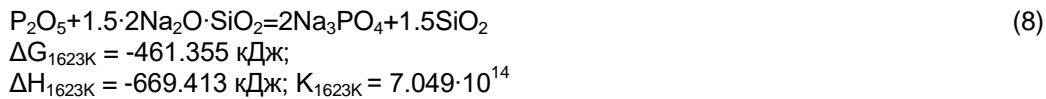
Термодинамічні умови протікання реакції окислення кремнію та фосфору свідчать, що раціональна температура для здійснення реакцій дефосфорації повинна становити не більше 1350°C , яка практично співпадає з температурою реального розплаву на випуску ($1250...1350^\circ\text{C}$). Оскільки реакція дефосфорації є екзотермічною, підвищення температур призведе до зниження повноти переводу фосфору в шлак. В реальних температурних умовах рідкоплинність шлаку, який утворюється при використанні дослідної шлакоутворюючої суміші буде достатньою для ефективної реалізації дефосфорації за час рафінування сплаву. Виходячи з даних відомостей, комп'ютерне моделюванні рівноважного розподілу компонентів в системі метал-шлак проводилося при температурі 1350°C .

Під час рафінування марганцевого сплаву здійснюється ряд реакцій. Розрахунок виконували за допомогою програми HSC Chemistry 5.11 для температури 1350°C .

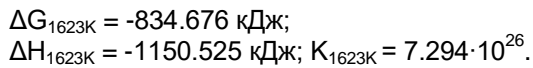
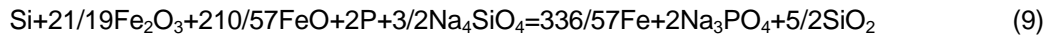
Реакції окислювання кремнію та фосфору марганцевого сплаву здійснюється гематитом та вюститом:



Реакція дефосфорації сплаву при взаємодії з ортосилікатом натрію Na_4SiO_4 ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$):



Сумарна реакція переведення кремнію та фосфору у шлак буде мати наступний вигляд:



Розрахункова теплотдатність сумарної сумарної реакції становить 315 Ккал на один кілограм реагуючих компонентів. Теплова енергія, яка виділяється за сумарною реакцією може покрити значну частину витрат теплоти на утворення активної

шлакової фази (нагрівання, розчинення та плавлення компонентів суміші). Зведені результати комп'ютерного моделювання розподілу елементів в металевій та шлаковій фазах і результати експериментальної плавки приведені у таблиці 2.

Таблиця 2 - Результати теоретичного дослідження дефосфорації високофосфористого сплаву та показники рафінування дослідної плавки

До рафінування		Після рафінування (комп'ютерне моделювання)			Результати дослідної плавки	
Склад металу		Склад металу	Склад шлаку		Склад металу	
Елемент	%	%	З'єднання	%	Елемент	%
Mn	64.6	61.25	Na3PO4	53.21	Mn	62.31
C	5.8	5.48	CaO	8.13	C	5.36
Si	0.75	-	SiO2	25.01	Si	0.09
P	1.37	0.06	Al2O3	7.95	P	0.42
Fe	27.48	33.21	Na4SiO4	2.64	Fe	31.82
-	-	-	FeO	3.06	-	-
Степінь дефосфорації, %			95.75		69.34	

Результати комп'ютерного моделювання та експериментальне дослідження процесу рафінування марганцевого сплаву з підвищеним вмістом кремнію та фосфору свідчать про доцільність використання дослідної шлакоутворюючої суміші на основі Na_4SiO_4 . Порівняння розрахункових даних з результатами дослідної плавки показують, що є розбіжності в їх значеннях. Ці розбіжності пов'язані з тим, що в реальних умовах термодинамічний прогноз не завжди співпадає з кінетикою реального процесу. Отримані експериментальні дані свідчать про досягнення аналізованою системою стану динамічної рівноваги на відміну від даних термодинамічних розрахунків за програмою, яка не враховує кінетику протікання реального процесу та припущень, прийнятих при моделюванні.

Результати експериментальних досліджень показали, що прийняті фізико-хімічні особливості одностадійного способу рафінування сплаву від кремнію та фосфору при температурі $\sim 1350^\circ C$, забезпечують захист марганцю від окислюваності при застосуванні Na_4SiO_4 . Тому є доцільним впровадження розробленої схеми дефосфорації супутнього марганцевого сплаву, який утворюється при виробництві мало фосфористого шлаку, в

промислових умовах. З урахуванням того, що лімітуючою ланкою процесу рафінування є реакція окислення фосфору сплаву за рахунок взаємодії з Fe_2O_3 , доцільно використання примусового перемішування металу та сплаву шляхом продування нейтральним газом.

В реальних умовах виробництва при здійсненні процесу дефосфорації супутнього сплаву можливо застосування різних схем обробки та умов його проведення.

При утворенні супутнього сплаву з температурою $\sim 1300^\circ C$ в умовах виробництва малофосфористого шлаку, з метою мінімізації витрат на проведення дефосфорації сплаву з використанням наявного обладнання цеху, проведення процесу рафінування може бути реалізовано по наступним схемам:

- нагрів ковша до температури $900 \dots 1000^\circ C$, в який випускається супутній сплав, з подальшою подачею на дно ковша 50% шлакоутворюючої суміші, яка необхідна на весь процес рафінування сплаву; випуск 1/3 супутнього сплаву на брикетовану частину ШУС, подача другої частини ШУС (50%) з подальшим випуском рідкого сплаву. У цьому разі тривалість процесу рафінування буде

обмежена зниженням температури розплаву до температури плавлення шлакової евтектики (біля 1200°C);

- нагрів суміші (100%), яка попередньо брикетується, разом з ковшем, в якій буде випускатися супутній сплав, до температури 900...1000°C, що забезпечить більш тривале рафінування та скорочення часу утворення рідкої шлакової фази, активної по відношенню до кремнію та фосфору;

- у разі наявності установки піч - ківш для зовнішнього підігріву розплаву та продувки ванни аргоном схема процесу дефосфорації може включати проведення наступних операцій: присадка 100% попередньо брикетованої ШУС, на дно ковша, транспортування ковша на установку піч-ковш, де буде підтримуватися по ходу рафінування оптимальна температура. Це дозволить збільшити час рафінування, а відповідно і більшу повноту протікання процесу рафінування. При реалізації третьої схеми обробки ефективність дефосфорації сплаву буде забезпечуватись за рахунок інтенсифікації тепло - і масообмінних процесів між компонентами металу и шлаку шляхом продувки ванни аргоном.

Для умов виробництва малофосфористого шлаку з одержанням високофосфористого супутнього сплаву найбільш прийнятною уявляється

друга схема обробки з попереднім підігрівом ковша з регламентованою кількістю суміші у вигляді брикетів, що забезпечить незначні загальні витрати та достатньо високу ступінь видалення фосфору.

ВИСНОВКИ

На підставі вивчення фізико-хімічних особливостей відомих способів і механізму дефосфорації марганцевих сплавів і аналізу умов досягнення високих ступенів переведення фосфору в шлакову фазу обґрунтована теоретично і експериментально підтверджена доцільність проведення процесу дефосфорації сплаву в одну стадію з використанням брикетованої суміші, яка включає залізну окалину, вапно, боксит та ортосилікат натрію при їх наступному співвідношенню, ваг. %: залізна окалина - 52,0...57,4; вапно - 6,2...8,6; боксит - 4,5...6,2; ортосилікат натрію - 30,5...30,4. Досягнута ступінь дефосфорації супутнього марганцевого сплаву становить біля 70%, вміст марганцю в сплаві - 64,6%. Реалізація дефосфорації за розробленим способом дозволила підвищити коефіцієнт наскрізного вилучення марганцю з вихідної сировини. Виключення зі складу матеріалів для дефосфорації фтористих з'єднань підвищує екологічну чистоту процесу рафінування.

Список використаної літератури

1. П.Ф. Мироненко, Ю.Б. Дедов, В.А. Гладких, И.Ю. Филиппов, И.И. Кучер. Методика металлургической оценки качества марганцевого сырья по его химическому составу. *Сталь*, № 8. 2000. – С. 29-31.
2. Грищенко С.Г. (2014). Мировой рынок марганцевой руды и ферросплавов в IV кв. 2013 г. *Металлургическая и горнорудная промышленность*, (2), 8-14.
3. Нохрина О.И. Важен комплексный подход: Пути рационального использования марганцевых руд / О.И. Нохрина, И.Д. Рожихина // *Металлы Евразии*. 2006. - № 1.-С. 34-36.
4. Збірник наукових трудів конференції: «Сучасні інноваційні технології підготовки інженерних кадрів для гірничої промисловості і транспорту 2017». ISSN 2311-147X Contemporary Innovation Technique of the Engineering Personnel Training for the Mining and Transport Industry 2017 (CITEPTMTI'2017). Conference Proceedings. С.А. Пахомова, Е.М. Симич-Лафицкая. Свойства и структура стали 08Ю для грузового автомобилестроения. С.126-135. Дата проведення конференції: 13-14 квітня 2017 року. м. Дніпро. Україна
5. Пат. 2209252 Россия, МПК С21С7/064. Способ дефосфорации ферромарганца/ Рожихина И. Д., Нохрина О.И., Латышев А.В., Кузьменко А.В. Оpubл. 27.07.2003.
6. Рожихина ИД, Нохрина О.И. Дефосфорация марганцевых сплавов расплавами солей// *Изв. вузов. ЧМ*. - 2000. - № 12. - С. 11-13.
7. О получении силикотермического феррохрома с низким содержанием фосфора. /Гасик М.И., Погорелый В.И., Чупахин Ю.М., Вервинская Л.Г. // *Металлургия и коксохимия*. Республ. межвед. научн.-техн. сб., 1976, вып.49, с. 29-31.
8. Термодинамика процессов дефосфорации железноуглеродистых расплавов шлаками на основе оксидов, хлоридов и фторидов кальция, алюминия и бария. /Бурцев В.Т., Журавлев В.М., Югов П.И., Шеттлер И. // *Сталь*. - 1991, N4. С.13-16.
9. Пат. 2454467 Россия, МПК С21С7/076. Способ дефосфорации ферросплавов/ Гонгадзе А. Г. (Россия) и др.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «Торговый дом СХМ». – № 2011111193/02; Заявл. 24.03.2011; Оpubл. 27.06.2012, Бюл. № 18. – С. 7.
10. Способ получения криолита. Истомин С.П., Веселков В.В., Рагозин Л.В., Мясникова С.Г., Куликов Б.П. <https://findpatent.ru/patent/214/2140396.html>
11. Баранцев А.Г., Гавриленко Л.В., Чупров В.В. Способ кристаллизации сульфата натрия из растворов газоочистки электролитического производства алюминия. Патент на изобретение № 21-119/527 от 07.10.2002г.
12. Зайцев А.И., Королев Н.В., Литвина А.Д., Земченко М.А., Могутов Б.М. Рафинирование стали и ферросплавов в восстановительных условиях. Международная конференция Черная металлургия России и стран СНГ в XXI веке. М.: Металлургия. 1994. Т. 2. – С. 174 – 178.
13. Рафинирование железохромистых сплавов от S и P комплексными щелочно-земельными и редкоземельными металлами. / Гасик М.И., Погорелый В.И. // В сб. Теория и практика получения и применения комплексных ферросплавов., Тбилиси, 1974, с. 13-15.

14. Патент RU №2113497, МПК8С21С5/54, опубл. в 1998 году Способ производства ванадиевого шлака и природнолегированной ванадием стали. Александров Б.Л. Киричко А.А. Комрат Ю.С. Криночкин Е.В., Кузовков А.Я., Петрени В.В., Чернушевич А.В. С21С5/28
15. Толочко М. В., Кондаков Э. В. Теоретический анализ возможности дефосфорации попутного ферромарганца и получения на его основе высокомарганцовистого чугуна //Теория и практика металлургии. – 2005. – №. 4/5. – С. 26-27.
16. Толстогузов, Н. В. Теоретические основы и технология плавки кремнистых и марганцевых сплавов / Н. В. Толстогузов - М //Металлургия. – 1992.
17. Гасик М.І. Теорія і технологія виробництва феросплавів / М.І. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.І. Емлин. - М.: Металургія, 1988. 783с., С. 224
18. Храпко, С. А. Виробництво феросплавів: Конспект лекцій / С. А. Храпко - Донецьк: ДонНТУ – 2001. [http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?Z21ID=&I21DBN=REF&P21DBN=REF&S21STN=1&S21REF=10&S21FMT=fullwabr&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=0&S21P03=A=&S21COLORTERMS=1&S21STR=%D0%A5%D1%80%D0%B0%D0%BF%D0%BA%D0%BE%20%D0%A1\\$](http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?Z21ID=&I21DBN=REF&P21DBN=REF&S21STN=1&S21REF=10&S21FMT=fullwabr&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=0&S21P03=A=&S21COLORTERMS=1&S21STR=%D0%A5%D1%80%D0%B0%D0%BF%D0%BA%D0%BE%20%D0%A1$)
19. Жукон В. И. Технология марганцевых ферросплавов. Ч. 1. Высокоуглеродистый ферромарганец / Жукон В. И. [та ін.] - Екатеринбург: УрО РАН. – 2007. – 409 с.
20. Пат. 1730175 Росія, МПК С21С7 / 064. Спосіб дефосфорации вуглецевого ферромарганцю / Еремеев А. П. (Росія) та ін.; заявник і власник патенту Центральний науково-дослідний інститут чорної металургії ім. І. П. Бардіна. - № 4673941/0; Заявл. 06.04.89; Опубл. 30.04.92, Бюл. № 16. - 3с.
21. Куликов, И. С. Атлас шлаков/ Пер. с нем.; Под ред И. С. Куликова – М.: Металлургия, 1985. – 208 с.

Reference

1. P.F. Mironenko, Yu.B. Dedov, V.A. Gladkih, I.Yu. Filippov, I.I. Kucher. Metodika metallurgi-cheskoj ocenki kachestva margancevogo syrya po ego himicheskomu sostavu. Stal, № 8. 2000. – S. 29-31.
2. Grishenko S.G. (2014). Mirovoj rynek margancevoj rudy i ferrosplavov v IV kv. 2013 g. Me-tallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost, (2), 8-14.
3. Nohrina O.I. Vazhen kompleksnyj podhod: Puti racionalnogo ispolzovaniya margancevyh rud / O.I. Nohrina, I.D. Rozhikhina // Metally Evrazii. 2006. - № 1.-S. 34-36.
4. Zbirnik naukovih trudiv konferenciyi: «Suchasni innovacijni tehnologiyi pidgotovki inzhenernih ka-driv dlya girmichoyi promishlovosti i transportu 2017».ISSN 2311-147X Contemporary Innovation Technique of the Engineering Personnel Training for the Mining and Transport Industry 2017 (CITEPTMTI'2017). Conference Proceedings. S.A. Pahomova, E.M. Simich-Lafickaya. Svoystva i struktura stali 08Yu dlya gruzovogo avtomobilstroeniya. S.126-135. Data provedennya konferenciyi:13-14 kvitnya 2017 roku.m. Dnipro. Ukrayina
5. Pat. 2209252 Rossiya, MPK S21S7/064. Sposob defosforacii ferromarganca/ Rozhikhina I. D., Nohrina O.I., Latyshev A.V., Kuzmenko A.V. Opubl. 27.07.2003.
6. Rozhikhina ID, Nohrina O.I. Defosforaciya margancevyh splavov rasplavami solej// Izv. vu-zov. ChM. - 2000. - № 12. - S. 11-13.
7. O poluchenii silikotermicheskogo ferrohroma s nizkim sodержaniem fosfora. /Gasik M.I., Pogorelyj V.I., Chupahin Yu.M., Vervinskaya L.G. //Metallurgiya i koksohimiya. Respubl. mezh-ved. nauchn.-tehn sb., 1976, vyp.49, s. 29-31.
8. Termodinamika processov defosforacii zhelezouglerodistyh rasplavov shlakami na osno-ve oksidov, hloridov i ftoridov kalciya, alyuminiya i bariya. /Burcev V.T., Zhuravlev V.M., Yugov P.I., Shettler I. //Stal. - 1991, N4. S.13-16.
9. Pat. 2454467 Rossiya, MPK S21S7/076. Sposob defosforacii ferrosplavov/ Gongadze A. G. (Rossiya) i dr.; zayavitel i patentoobladatel Obshestvo s ogranichenoj otvetstvennostyu «Torgovyj dom SHM». – № 2011111193/02; Zayavl. 24.03.2011; Opubl. 27.06.2012, Byul. № 18. – S. 7.
10. Sposob polucheniya kriolita. Istomin S.P., Veselkov V.V., Ragozin L.V., Myasnikova S.G., Kuli-kov B.P. <https://findpatent.ru/patent/214/2140396.html>
11. Barancev A.G., Gavrilenko L.V., Chuprov V.V. Sposob kristallizacii sulfata natriya iz rast-vorov gazoochistki elektroliticheskogo proizvodstva alyuminiya. Patent na izobretienie № 21-119/527 ot 07.10.2002g.
12. Zajcev A.I., Korolev N.V., Litvina A.D., Zemchenko M.A., Mogutnov B.M. Rafinirovanie stali i ferrosplavov v vosstanovitelyh usloviyah. Mezhdunarodnaya konferenciya Chernaya me-tallurgiya Rossii i stran SNG v XXI veke. M.: Metallurgiya. 1994. T. 2. – S. 174 – 178.
13. Rafinirovanie zhelezohromistih splavov ot S i R kompleksnymi shelochno-zemelnymi i re-dkozemelnymi metallami. / Gasik M.I., Pogorelyj V.I. // V sb. Teoriya i praktika polucheniya i primeneniya kompleksnyh ferrosplavov., Tbilisi, 1974, s. 13-15.
14. Patent RU №2113497, МПК8S21S5/54, опубл. в 1998 году Способ производства ванадиевого шлака и природнолегированной ванадием стали. Александров Б.Л. Киричко А.А. Комрат Ю.С. Криночкин Е.В., Кузовков А.Я., Петрени В.В., Чернушевич А.В. С21С5/28
15. Tolochko M. V., Kondakov E. V. Teoreticheskij analiz vozmozhnosti defosforacii poputnogo ferromarganca i polucheniya na ego osnove vysokomargancovistogo chuguna //Teoriya i praktika metallurgii. – 2005. – №. 4/5. – S. 26-27.
16. Tolstoguzov, N. V. Teoreticheskie osnovy i tehnologiya plavki kremnistyh i margancevyh splavov / N. V. Tolstoguzov - M //Metallurgiya. – 1992.
17. Gasik M.I. Teoriya i tehnologiya virobnictva ferospлавiv / M.I. Gasik, N.P. Lyakishev, B.I. Emlin. - M.: Metalurgiya, 1988. 783s., S. 224

18. Hrapko, S. A. Virobnictvo ferosplaviv: Konspekt lekcij / S. A. Hrapko - Doneck: DonNTU – 2001. [http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?Z21ID=&I21DBN=REF&P21DBN=REF&S21STN=1&S21REF=10&S21FMT=fullweb&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=0&S21P03=A=&S21COLORTERMS=1&S21STR=%D0%A5%D1%80%D0%B0%D0%BF%D0%BA%D0%BE%20%D0%A1\\$](http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?Z21ID=&I21DBN=REF&P21DBN=REF&S21STN=1&S21REF=10&S21FMT=fullweb&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=0&S21P03=A=&S21COLORTERMS=1&S21STR=%D0%A5%D1%80%D0%B0%D0%BF%D0%BA%D0%BE%20%D0%A1$)
19. Zhukov, V. I. Tehnologiya margancevyh ferrosplavov. Ch. 1. Vysokoouglerodistyj ferromar-ganec / Zhuchkov V. I. [ta in.] - Ekaterinburg: UrO RAN. – 2007. – 409 s.
20. Pat. 1730175 Rosiya, MPK S21S7 / 064. Sposib defosforacii vuglecevogo feromargancyu / Yeremyeyev A. P. (Rosiya) ta in. ; zayavnik i vlasnik patentu Centralnij naukovо-doslidnij institut chornoyi metalurgiyi im. I. P. Bardina. - № 4673941/0; Zayavl. 06.04.89; Opubl. 30.04.92, Byul. № 16. - 3s.
21. Kulikov, I. S. Atlas shlakov/ Per. s nem.; Pod red I. S. Kulikova – M.: Metallurgiya, 1985. – 208 s.

Стаття поступила: 12.08.2019