

**СПЕКАНИЕ МАРГАНЦЕВОГО АГЛОМЕРАТА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В ШИХТЕ
ЗЕРНИСТОГО КОНЦЕНТРАТА 2 СОРТА ФРАКЦИИ 0-1 ММ**

Abstract. Increasing the use of manganese ore with low manganese content and recycling containing manganese waste in production ensured improvement schemes preparation and agglomeration manganese ore. It has been established that the use of a binder reagent peat hydroxide in an amount of 5% increase the degree of pelletizing and strength sinter.

Аннотация. Увеличение использования марганцевых руд с низким содержанием марганца и утилизация марганецсодержащих отходов в производстве обеспечивается за счет улучшения схемы подготовки и последующей агломерации марганцевой руды. Было установлено, что использование в качестве связующего реагента торфа гидроксидного в количестве 5% увеличивает прочность окатышей и полученного агломерата.

Анотація. Збільшення використання марганцевих руд з низьким вмістом марганцю і утилізація марганецсодержащих відходів у виробництві забезпечується за рахунок поліпшення схеми підготовки і подальшої агломерації марганцевої руди. Було встановлено, що використання в якості сполучного реагента торфу гідроксидні в кількості 5% збільшує міцність окатишів і отриманого агломерату.

Вступление

Марганец играет важную роль в черной металлургии. В качестве легирующего элемента, он повышает прочность, ударную вязкость, прокаливаемость, технологичность и устойчивость к истиранию стали. Около 90% -95% от всего марганца, произведенного в мире, используется в производстве чугуна и стали, в виде сплавов, таких как ферромарганец, силикомарганец и ферросиликомарганец. Марганец имеет два важных свойства в производстве стали: его способность взаимодействовать с серой с образованием MnS и его раскислительная способность. Около 30% марганца используется в металлургической промышленности для связывания серы и раскислителя. Остальные 70% марганца используется исключительно в качестве легирующей добавки. Спрос на ферромарганец непрерывно растет параллельно с ростом производства стали.

Существующие технологии производства доменного и электропечного ферромарганца имеют ряд недостатков: относительно низкую производительность, большой расход электроэнергии или кокса, высокие требования к руде. Концентрат должен быть кусковой с содержанием марганца более 35%. В противном случае требуется окускование, что увеличивает энергозатраты. Карбонатные руды, составляющие более 70% мировых запасов, используют только для подшихтовки к сортовым оксидным в незначительном количестве. Потребности металлургической и химической отраслей промышленности страны удовлетворяются за счет импорта товарных марганцевых руд и ферромарганца [1]. В сложившейся в настоящее время экономической ситуации стоит проблема создания собственной марганцеворудной базы за счет разработки более

совершенных технологий переработки карбонатных и бедных руд и вовлечения в производство вторичных низкосортных марганцевых концентратов.

Украина имеет достаточные запасы марганцевого сырья, однако его качество по минеральному составу является неудовлетворительным для получения стандартных ферросплавов. Низкое содержание марганца в концентратах приводит к высокой кратности шлака и значительным потерям марганца. Важным является повышение использования марганца путем утилизации вторичных материалов собственном производстве. В данное время ферросплавное производство требует внедрения мощных, высокомеханизированных и автоматизированных закрытых электропечей, обеспечивающих высокие технико-экономические показатели производства и условий труда обслуживающего персонала. Для нормальной работы закрытых электропечей требуется кусковой материал [1].

Снижение материалоемкости и энергоемкости при производстве марганцевых ферросплавов тесно связано с совершенствованием схем подготовки и окускования марганцевого сырья. Добываемая из недр сырая марганцевая руда вследствие высокого содержания компонентов пустой породы, представленной нерудными минералами - кварц, каолиновая глина и не может быть использована без предварительной подготовки в металлургическом переделе. Марганцевая руда подвергается обогащению с применением различных методов: гравитационного, магнитного, флотационного в различном их сочетании [1]. Имеются сведения, что при обогащении марганцевых руд объем образующихся хвостов мокрой магнитной сепарации составляет до 6% от переработанной руды, а отходы флотации и дешламации - до 45% от переработанной руды.

Состояние вопроса

Наиболее известным освоенным промышленным способом окускования отечественного марганцеворудного сырья, получившим развитие в последнее десятилетие, является агломерация [1-3]. Изменение за последние годы химического, минералогического и гранулометрического состава марганцевых концентратов привело к снижению качества агломерата и показателей его производства. Опыт производства марганцевых ферросплавов в мощных закрытых или герметичных электропечах свидетельствует, что повышение количества мелких фракций (<5 мм) в шихтовых материалах приводит к нарушению стабильности режима плавки, повышению удельных расходов сырья и электроэнергии. Количество мелочи в шихте в значительной степени определяется прочностными характеристиками агломерата. Промышленный опыт производства марганцевого агломерата [2-7] показывает, что известные технологические предложения не обеспечивают рост производительности агломаши и необходимых прочностных свойств офлюсованного марганцевого агломерата.

Известны способы спекания офлюсованного марганцевого агломерата, обладающего повышенной механической прочностью и высокой влагустойчивостью. Особенностью технологии является использование в аглошихте обожженного при 1600-1800°C доломита и использование обожженного доломита при производстве офлюсованного марганцевого агломерата [4, 6]. Недостатком данных мероприятий является значительное усложнение технологической линии аглопроизводства и увеличение энергетических затрат.

Кроме того, требуется ввод в состав аглошихты высококачественного марганцевого концентрата с содержанием кремнезема менее 10%.

Как и при спекании железных руд, при получении марганцевого агломерата происходят процессы дегидратации, диссоциации оксидов и карбонатов, окислительно-восстановительные реакции, взаимодействие в сложных окисных системах. Образование в составе агломерата свободного манганозита затруднено в силу его достаточно высокой прочности. Входящие в состав марганцевых руд оксиды MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 относятся к непрочным и восстанавливаются при невысоких температурах. Выделяющаяся теплота экзотермических реакций восстановления высших оксидов марганца приводит к тому, что температурный интервал протекания однотипных реакций смещается в область более высоких температур на 150-120°C [1]. Наличие кремнезема в марганцевых концентратах связывает часть Mn_3O_4 в тефроит Mn_2SiO_4 , что обеспечивает появление жидкой фазы уже при 1250°C.

Постановка задачи

С целью определения оптимальных параметров процесса обжига продуктов обогащения марганцевой руды (температуры, количества восстановителя, состава газовой фазы) с использованием программы HSC Chemistry 5.11 был выполнен термодинамический анализ системы Mn-P-Si-Fe-Ca-C-O. Расчет равновесного состава указанной системы выполнили в температурном интервале 400 - 1400 К, исходная газовая среда - воздух.

Результаты исследования и их анализ

В результате термодинамических расчетов было установлено, что при отсутствии восстановителя в газовой фазе присутствуют только кислород, азот и пары воды, а конденсированная фаза представлена такими марганецсодержащими соединениями, как MnO_2 , Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . Введение в шихту недостаточного количества восстановителя приводит лишь к частичному восстановлению диоксида марганца с образованием Mn_2O_3 . При дальнейшем увеличении количества добавляемого углерода в конденсированной фазе наряду с Mn_2O_3 появляется гаусманит (Mn_3O_4). Максимальное количество Mn_3O_4 наблюдается при добавлении 9,5% углеродистого восстановителя. Дальнейшее повышение содержания углерода в шихте приводит к образованию MnO в конденсированной фазе. Максимальная степень восстановления достигается при добавлении к оксидному марганцевому продукту восстановителя в количестве 12 - 15%.

При оптимальной концентрации восстановителя в шихте изучали влияние температуры на степень восстановления марганецсодержащих соединений. Термодинамические расчеты показали, что при низких температурах наряду с частично восстановленным Mn_3O_4 присутствует также оксид MnO . При температуре 800 - 900 К в конденсированной фазе при этом остается лишь незначительное количество Mn_3O_4 , основная часть марганецсодержащих соединений представлена целевым продуктом MnO .

Агломерат должен иметь высокую прочность, кусковатость, пористость и хорошую восстановимость при заданном химическом составе. Однако использование марганецсодержащих шламов в агломерационном процессе ограничивается их физическими, физико-химическими свойствами и содержанием вредных примесей [1]. Увеличение доли шламов в агломерационной шихте требует решения следующих задач: поиск способов подготовки, позволяющих повысить

допустимый для утилизации в агломерационной смеси предел влажности шламов; улучшение усреднения шламов в агломерационной шихте, обеспечение газопроницаемости спекаемого слоя на агломерационной ленте и сокращение выноса пыли.

Для вовлечения в производство ферросплавов марганцевых шламов их необходимо окусковывать с целью улучшения газопроницаемости их насыпной массы и получения окатышей необходимой формы и размера. При разработке Никопольского месторождения марганцевых руд в шламоохранилищах Орджоникидзевского горно-обогатительного комбината намыто шламов со средним содержанием марганца 10-12 %. Анализ физико-химических свойств концентратов 2-го сорта обогащения марганцевых руд Орджоникидзевского ГОКа показывает, что характерная для них зернисто-песчаная структура не обеспечивает достаточно хорошую комкуемость аглошихты, что не позволяет при проведении ее грануляции получить требуемый гранулометрический состав и прочностные показатели гранулируемого материала. В дальнейшем это приводит к снижению производительности агломашины. Однако, трудность их использования заключается в плохой слипаемости при окомковании и брикетировании.

Степень окомкования марганцевых концентратов 2-го сорта по обычной технологии при дополнительном увлажнении составляет 1,62, а прочность гранул менее 1 кг/на образец. Спекания такого материала практически не происходит, что ограничивает возможности их использования в шихте для агломерации. Это вызывает необходимость поиск связующего, который обеспечит комкуемость материала с зернистой структурой. Нами установлено, что из исследуемых связующих ввод реагента торфгидроксидный в количестве 5% повысил степень окомкования с 1,62 до 3,27. При окатывании на тарельчатом грануляторе с диаметром тарелки 3 м с частотой вращения 12 об/мин была достигнута производительность 1,0-1,2 т/ч с получением прочных окатышей. Гранулы были высушены в обычных условиях в течении 12 часов, что повысило их прочность и целостность при перегрузках.

Как установлено практикой агломерации, существует оптимальное содержание углерода в агломерационной шихте. При увеличении содержания углерода свыше 8 % происходит оплавление верхних слоев шихты, вследствие чего ухудшается газопроницаемость и нижние слои шихты остаются непропеченными. Снижение его менее 5% ухудшает прочность агломерата вследствие недостаточного количества жидкой фазы. Как показали исследования, ввод связующего до 10 кг/т агломерата обеспечил: повышение производительности агломашины на 10%; снижение расхода аглотоплива на 5 кг/т агломерата; снижение содержания фракции менее 5 мм в агломерате на 3%.

В лабораторных условиях НМетАУ реагент торфгидроксидный испытан при получении агломерата из шихты, содержащей концентрат 2-го сорта обогащения марганцевой руды. Шихта для агломерации состояла: концентрат 2-го сорта - 73,53%; коксик - 7,35%; РТГ (реагент торфгидроксидный) - 4,41%; возврат - 14,71%. Спекание производили при следующих условиях: высота слоя шихты - 300мм; разряжение - 1000 мм вод.ст.; время зажигания - 1,5 мин.; температура зажигания - 1220⁰С; время спекания - 14,5 мин.; максимальная температура спекания - 1360⁰С; усадка - 80 мм. Качество полученного агломерата: выход годного - 81,3%; прочность на удар - 3,0%; прочность на истирание - 1,5%; химический состав готового агломерата: Mn_{общ} - 28,72%, S - 0,211, C - 0,91%.

При использовании в качестве связующего других материалов (ССБ, раствор муки, бентонит и др.) высоких показателей механической прочности и повышения содержания $Mn_{общ}$ не отмечено.

Спекание опытного марганцевого агломерата

При проведении опытных спеканий агломерата с использованием отсева обогащения марганцевой руды (-1мм) и марганцевой руды (0-10) при их соотношении 4:1, при введении в аглошихту торфа и смеси (кокстик + антрацит) в соотношении (1:1,55) получены следующие результаты.

Для варианта с использованием торфа гидрооксидного, установлено образование двух зон спекания. Опережающее развитие (продвижение) первой зоны спекания, очевидно, обусловлено более высокой реакционной способностью пироуглерода, образующегося в процессе тепловой деструкции торфа активированного при данном соотношении видов топлива и их фракционного состава.

Подобный эффект впервые был обнаружен авторами работы [12], который, по их мнению вызван увеличением расхода углерода, приводящим при общем снижении вертикальной скорости спекания к более быстрому перемещению зоны высоких температур и ее отрыву от зоны горения топлива. Нами установлено, что вторая зона спекания, образующаяся при горении углерода кокса одновременно с первой, отстает от нее в своем скоростном развитии.

Экспериментально установлено, что в более скоростной по своему развитию зоне максимально достигаемые температуры на 50 - 60°C ниже, чем в отстающей более высокотемпературной зоне. Это приводит к образованию между ними «буферной» достаточно высокотемпературной зоны подогрева шихты, располагающейся ниже зоны горения основной массы углерода кокса. Следствием является изменение механизма физико-химических превращений, существенно отличающегося от процессов, характерных для спекания при введении в аглошихту только одного вида топлива – коксика.

При использовании такой доли торфа в общем количестве топлива механизм спекания обусловлен превращениями в двух характерных и «буферной» зонах. Установлено, что каждый элементарный слой шихты при его спекании подвергается последовательной тепловой обработке вначале в более низкотемпературной зоне, нагревающей его до температуры размягчения, и в дальнейшем (с незначительным отставанием, обусловленным, в основном, различной реакционной способностью восстановителей) в более высокотемпературной зоне. С учетом расширения общей зоны спекания оксидного материала, для которого характерны достаточно высокие температуры размягчения (~ 1200°C), образуется достаточное количество жидкой оксидной фазы, которая за более длительное время своего существования полнее обтекает кусочки нерасплавившейся шихты. В последующем, после интенсивного охлаждения потоком просасываемого воздуха, это привело к увеличению прочности спека. Установленное повышение пористости агломерата на 5-7%, очевидно, объясняется выделением пирогазов, образующихся при тепловой деструкции торфа, горение которых ускоряется благодаря наличию в составе торфа собственного кислорода.

Можно предположить, что изменением соотношения торф/кокстик, можно регулировать протяженность буферной зоны, увеличивая или уменьшая опережение первой зоны, где происходит размягчения шихты. При определенной,

минимальной доле торфа следует ожидать наложение двух зон. В этом случае спекание будет происходить в одной общей термической зоне. Этот эффект, вероятно, может быть достигнут и при уменьшении фракционного состава коксика (до пределов, не снижающих прочность сырых гранул и доставку кислорода к «закомкованному» углероду), что приведет к выравниванию реакционной способности обеих видов топлива.

Следует отметить, что образование двух зон позволит более эффективно провести удаление серы. В опережающей зоне, где достигаются более низкие температуры и где происходит сгорание пирогазов и только части углерода коксика, возникает более окислительная атмосфера. В этой зоне создаются более благоприятные, с точки зрения термодинамики, условия для удаления сульфидной серы, а в другой с более высокими температурами – для перевода в газовую фазу сульфатной серы.

Таким образом, положительная роль буферной зоны, где создаются достаточно высокие температуры, сводится к расширению временного интервала термической обработки шихты, что в итоге приводит к увеличению прочности агломерата.

При проведении спеканий в условиях ПАО НЗФ были получены опытные агломераты. Навеска аглотоплива составляла 8,5% при высоте слояшихты 340-350 мм, температура зажигания 1000°C. Температура в коллекторе получистого газа составила 120-130°C. разрежение 730-780 кг/м². В разгрузочной части агломашины пирог агломерата имел выраженную зону горения перед колосниковой решеткой высотой до 1/5 пирога. На изломе пирога агломерата не наблюдалось очагов горения. Производительность агломашины составила 60-66 т/час, выход возврата 40%.

Таблица 1

Химический состав и прочность опытных агломератов

№ пробы	Химический состав, %								Прочность
	Mn	SiO ₂	CaO	Fe	C	P	Основ-ность	MgO	
1	40.2	22.7	6.5	3.2	0.5	0.19	0.38	2.2	78.3
2	41.1	22.4	6.5	3.7	0.4	0.2	0.39	2.1	77.7
3	40.5	24.2	6.7	3.7	0.5	0.18	0.35	1.85	78.9
4	40	23.5	6.8	3.5	0.3	0.2	0.38	2	78.6
5	39.1	23.6	7.1	3.9	0.4	0.17	0.4	2.2	79.1

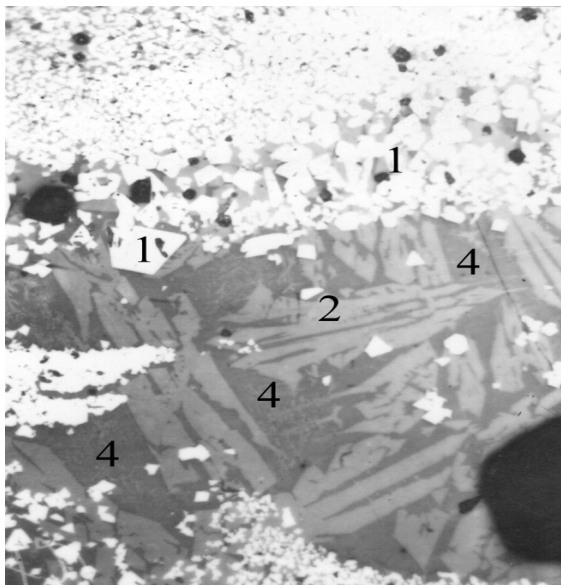
Полученный в ходе экспериментов агломерат при использовании в шихте 70% окисно-зернистого концентрата 2 сорта фракции 0-1мм удовлетворяет требованиям технологической инструкции и стандарта предприятия по прочности и химическому составу.

Минералогический состав исследуемых агломератов

Известно, что в физико-химических свойствах агломератов минералогический анализ их занимает ведущее место, т.к. отражает конечное состояние продукта спекания. С этой целью из проб агломератов были изготовлены шлифы и аншлифы, которые анализировали в отраженном свете. Количественное содержание минеральных фаз оценивали приближенно по суммарным площадям. Диагностика минеральных фаз производилась на основании измерения оптических констант в проходящем свете.

Структура агломерата естественной основности 0,3 состоит из гаусманита, силикатной фазы, стекла и небольшого количества кристаллов кварца и частиц угля. Гаусманит количественно преобладает (до 70%), присутствует в виде довольно крупных кристаллов правильной формы. Частично образует твердые растворы с CaO, что сопровождается изменением формы гаусманита и его оптических свойств (рис. 3). Силикатная фаза представлена крупными кристаллами тефроита $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ и твердого раствора с $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Стекловидная фаза окрашена в светло-зеленый и желтовато-коричневые цвета за счёт примеси окислов марганца.

При повышении основности до 0,6 в структуре готового агломерата окислы марганца присутствуют большей частью в виде твердых растворов $\text{CaO}\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3$ (рис.4). В составе силикатной фазы преобладают твердые растворы $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Выделений чистого тефроита не наблюдалось. Введенный флюс полностью усвоился и вошел в состав твердых растворов и силикатов. Количество кристаллических фаз не изменилось.



1 – гаусманит; 2 – тефроит; 3 – твердый раствор $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2 - 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$;
4 – стекло; 5 – $\text{CaO}\cdot\text{MnO}$; 6 – $\text{CaO}\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3$; 6 – $\text{CaO}\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3$

Рисунок 3 – Минералогический состав агломерата естественной основности 0,3; свет отраженный, x210

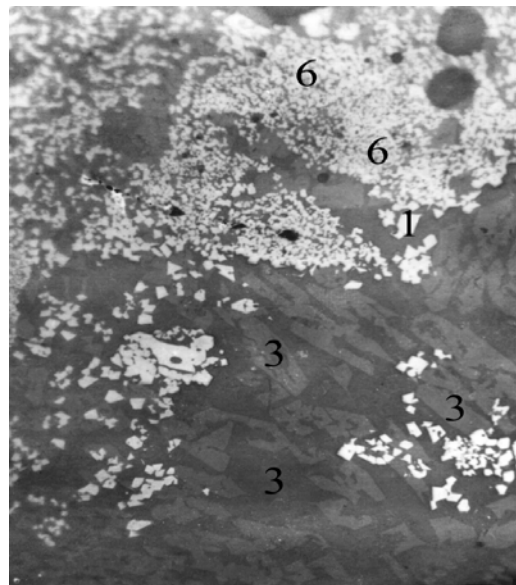


Рисунок 4 – Минералогический состав агломерата с подшихтовкой известняка, основность 0,6; свет отраженный, x210

Исследование влияния типа твердого восстановителя (торф гидроксидный, газовый уголь, древесный уголь) на кинетику процесса восстановления оксидов железа показало, что наиболее активным восстановителем является пиролизированный торф; он имеет преимущества даже перед древесным углем. Это является следствием активирования поверхности $S_{\text{тв}}$ в результате удаления летучих и влаги, что существенно ускоряет адсорбционно-химические взаимодействия в процессе газификации $S_{\text{тв}}$ и углетермического восстановления железа в целом. Другое положительное действие торфа связано со способностью улучшать комкуемость труднокомкуемых зернисто-кристаллических материалов, какими являются концентраты 2-го сорта обогащения марганцевой руды. Реагент торф гидроксидный (РТГ) содержит 55% воды, 61% летучих, углерод 25,6%, зольность сухого РТГ порядка 17%.

Согласно капиллярной теории окомкования, при взаимодействии твердых частиц шихты и увлажняющей жидкости возникают капиллярные силы, стягивающие частицы. В щель между двумя частицами шихты, которые смачиваются водой, за счет капиллярного давления втягивается жидкость, вследствие чего и возникают силы, стягивающие эти частицы. Чем больше капиллярное давление, тем больше сила F , удерживающая частицы. Сила P , поднимающая жидкость в капилляре, приложена по его окружности и равна поверхностному натяжению жидкости σ , удерживающему ее мениск на определенной высоте. Отсюда следует, что основными факторами, определяющими процесс окомкования шихты, являются поверхностное натяжение увлажняющей жидкости, угол смачивания ею материала и размеры капилляра.

Технологически использовать влияние поверхностного натяжения нельзя, так как в качестве увлажняющей жидкости в настоящее время применяется только техническая вода с примерно одинаковой величиной σ . Таким образом, для улучшения процесса окомкования необходимо: применять материалы, хорошо смачиваемые водой; вводить в состав шихты тонкоизмельченные материалы; создавать в окомковательном устройстве оптимальную влажность; вводить в шихту коллоидные добавки или применять руды с глинистой пустой породой. Изменением физико-химических свойств увлажняющей жидкости можно улучшить окомкование шихты. Уменьшение краевого угла смачивания не всегда приводит к улучшению процесса окомкования шихты.

В последние годы отмечается интенсивный рост числа исследований в области химии гуминовых кислот. Это объясняется их исключительной ролью во многих геохимических, биологических и биохимических процессах. Они являются высоко реакционно-способными и активными ионообменными веществами, которые образуют прочные связи со многими ионами и молекулами веществ, элементами, находящимися в растворе, а также включенных в кристаллическую структуру минералов [8-9]. Эти вещества вступают в реакции взаимодействия с катионами металлов с образованием различного рода соединений. В основе этих взаимодействий лежат процессы ионного обмена. Гуминовые кислоты стабилизируют растворимые формы кремнезема. Критическое время гелеобразования кремнезема уменьшается из-за совместной коагуляции золя кремнезема и гуминовых кислот. Коагуляция происходит как вследствие повышения содержания гуминовых кислот в растворе, так и из-за увеличения концентрации в нем кремнезема и формируются малорастворимые продукты взаимной поликонденсации. При совместной коагуляции гуминовых кислот и растворимых форм кремнезема происходит образование малорастворимых органоминеральных агрегатов, которые выполняют в почве структурирующую и влагоудерживающую функции [10], что наблюдается при использовании реагента торфгидроксидный в качестве связующего при подготовке к спеканию концентратов 2-го сорта при обогащении марганцевой руды.

Выводы

Результаты исследования прочности опытных спеков подтверждают положительное влияние замены коксика частью торфа гидроксидного при совместном вводе в исходную шихту перед окомкованием тонкодисперсных марганцевых концентратов.

Повышение показателей процесса и металлургической ценности агломерата обусловлено изменением механизма спекания, которое связано с различной реакционной способностью углерода коксика и топливных составляющих тепловой деструкции торфа, приводящего к расширению зоны высокотемпературного

спекания и к образованию оптимального количества жидкой оксидной фазы, участвующей в создании достаточно прочного спека.

Целесообразно использовать коксик и марганцевую руду с несколько более низкими пределами фракций (-2,0 мм) и (-8 мм) соответственно, что стабилизирует условия окомкования исходной аглошихты и повысит прочность сырых окатышей.

Перспективным может быть и разработка комплексной схемы подготовки исходных компонентов и последующего окускования аглошихты на основе мелкодисперсных марганцевого концентрата, отходов производства извести, пыли газоочистки, торфа и сталеплавильного шлама с получением железомарганцевого агломерата для производства ферросплавов и использования в технологии прямого легирования стали марганцем.

Таким образом, при внедрении предлагаемых технологических решений будет достигнута более высокая доля вовлечения в производство агломерата мелкодисперсных трудноутилизуемых отходов при более полном функциональном использовании сырьевой и топливной составляющих вторичных ресурсов без снижения металлургической ценности агломерата при улучшении экологии промышленного региона.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гасик М.И. Марганец. - М.:Металлургия. - 1992. - 608 с.
2. Развитие производства марганцевых ферросплавов в электропечах. / Сафонов Б.М., Мураховский В.В. // Сталь. 1983. №5. - 5-7 с.
3. Исследование газодинамики содержимого ванны электропечи РПЗ-48, выплавляющей силикомарганец. / Нежурин В.И., Карманов Э.С., Кучер И.Г. // Проблемы научно-технического прогресса электротермии неорганических материалов. Тезисы докл. республ. Научно-технической конференции. - Днепропетровск: 1989. – 30-31 с.
4. Металлургия марганца Украины. / Величко Б.Ф., Гаврилов В.А., Гасик М.И., Грищенко С.Г. и др. // Київ: Техніка, 1996. - 472 с.
5. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. / Гасик М.И., Лякишев Н.П. // СП Интермет Инжиниринг. 1999. -- 764 с.
6. Получение офлюсованного марганцевого агломерата и выплавка высокоуглеродистого ферромарганца. / Гасик М.Н., Зубанов В.Т., Щербицкий Б.В. и др. // Сталь. 1982. №9. – 51-53 с.
7. Утков В.А. Высокоосновной агломерат. - М.: Металлургия, 1977. - 156 с.
8. Гамаюнов Н.И., Косов В.И., Масленников Б.И. Ионнообменные процессы и электрокинетические явления в набухающих природных и синтетических ионитах. - Тверь, 1997. – 156 с.
9. Лиштван И.И., Капуцкий Ф.Н., Янута Ю.Г., Абрамец А.М. и др. Гуминовые кислоты: взаимодействие с ионами металлов, особенности структуры и свойств металлугуминовых комплексов // ХИВУР. Т. 14. № 4. – С. 391-397.
10. Офицеров Е.Н., Рябов Г.К., Убаськина Ю.А., Климовский А.Б., Фетюхина Е.Г. Кремний и гуминовые кислоты: Моделирование взаимодействий в почве. / Известия Самарского научного центра Российской академии наук. Т. 13. №4(2). 2011. – С. 550-557.