

УДК 669.162.252

В. А. Кравець, д.т.н., професор
orcid.org/0000-0003-2099-9467

Донбаська національна академія будівництва і архітектури, м. Краматорськ, Україна
nik@donnaba.edu.ua

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕТАЛУРГІЙНОГО ГРАФІТУ З МЕТОЮ ПОДАЛЬШОЇ УТИЛІЗАЦІЇ

Досліджені властивості пилу ливарного двору та міксерного відділення, що містить графіт. Встановлено, що великодисперсний пил, що вловлений циклонами або жалюзійним апаратом, складається з двох основних компонентів: застиглих крапель чавуну та пластин графіту. Пластини графіту містять в собі мікроскопічні домішки заліза, ймовірно як наслідок конденсації парів заліза.

Відокремлення бризок чавуну від графіту можливо шляхом магнітної сепарації або шляхом відсіву дрібних фракцій, де переважно зосереджені бризки. Зменшення кількості мікроскопічних вкраплень заліза на поверхні графіту можна досягнути подаючи газоподібний азот під час переливу чавуну. Остаточоно можна очистити графіт від заліза шляхом обробки соляною кислотою.

Ключові слова: пил ливарного двору, пил міксерного відділення, графіт, пилопридушення азотом.

В. А. Кравець, д.т.н., професор
orcid.org/0000-0003-2099-9467

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Краматорск, Украина
nik@donnaba.edu.ua

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ГРАФИТА С ЦЕЛЮ ДАЛЬНЕЙШЕГО УТИЛИЗАЦИИ

Исследованы свойства пыли литейного двора и миксерного отделения, которые содержат графит. Установлено, что крупнодисперсная пыль, уловленная циклонами или жалюзийным аппаратом, состоит из двух основных компонентов: застывших брызг чугуна и пластин графита. Пластини графита содержат в себе микроскопические примеси железа, вероятно как следствие конденсации паров железа.

Отделение брызг чугуна возможно путём магнитной сепарации или путём отсева мелких фракций, в которых преимущественно сосредоточены брызги. Уменьшения количества микроскопических вкраплений на поверхности графита можно достичь подавая газообразный азот при переливах чугуна. Окончательно можно очистить графит от железа путём обработки соляной кислотой.

Ключевые слова: пыль литейного двора, пыль миксерного отделения, графит, пылеподавление азотом.

V. Kravets, DSc., Professor
orcid.org/0000-0003-2099-9467

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Kramatorsk, Ukraine
nik@donnaba.edu.ua

STUDY ON PROPERTIES OF METALLURGICAL GRAPHITE FOR THE PURPOSE OF FURTHER UTILIZATION

The properties of the casting bay and the mixer branch dust which contains containing graphite are investigated. It is established that the grate size dust caught by cyclones or blinds apparatus consists of two main components: congealed sprays of cast iron and graphite plates. Graphite plates contain microscopic admixtures of iron, probably as a result of condensation of iron vapors.

The separation of cast iron sprays is possible by magnetic separation or by screening of small fractions, which in which splashes are mainly concentrated. Reducing the number of microscopic inclusions on the surface of graphite can be achieved by feeding gaseous nitrogen when pouring iron. Finally it is possible to clean graphite from iron by treating with hydrochloric acid.

Key words: dust of the foundry yard, dust of the mixer compartment, graphite, dust suppression by nitrogen.

Проблема. Підприємства чорної металургії є крупними джерелами викидів в атмосферу пилу і утворення твердих відходів. Серед цих відходів є такі, що містять у своєму складі графіт. Це пил, що виникає при випуску чавуну на ливарному дворі доменних печей, при переливах чавуну в міксерних відділеннях та при десульфурації чавуну. На багатьох українських заводах ці викиди не вловлюють і вони поступають у атмосферу як неорганізовані, пил випадає у приміщенні цеху та на прилеглий території, збирається та вивозиться у відвал. На інших українських заводах викиди вловлюють у циклонах або фільтрах. Вловлений пил частково утилізують на металургійних заводах, але здебільшого також вивозять до відвалу. Між тим, цей пил містить цінний компонент – графіт, тому його доцільно утилізувати як з економічної, так і з екологічної точки зору. Утилізації пилу заважає те, що крім графіту він містить велику кількість інших домішок, у першу чергу окислене залізо.

Ціллю роботи є дослідження властивостей пилу, що містить графіт та у подальшому розробка технології збагачення відходів по графіту з метою утилізації.

Актуальність. Графіт є цінною сировиною для багатьох галузей промисловості.

Він використовується в чорній металургії при виготовленні електродів електросталеплавильних і феросплавних печей, тиглів для плавки сталі і кольорових металів, у ливарному виробництві при виготовленні присипок внутрішніх поверхонь форм для захисту виливків від пригару при повчанні графітно-колоїдних фарб для підмазки ливарних форм, для отримання графітно-керамічних мас, з яких готують ливарні форми [1].

Графіт вживається в електротехніці для гальванічних елементів у лужних акумуляторах, для тиристорів та резисторів, в атомній енергетиці для виготовлення стрижнів-сповільнювачів нейтронів, в реактивній техніці як особливо вогнетривкий матеріал, в машинобудуванні як порошкоподібний мастильний матеріал крім того, графіт застосовують при виготовленні штучних алмазів, металокераміки, різних пластмас, олівців і присадок для зняття статичної електрики [1].

З графіту виробляють графен, двомірний кристал – унікальний матеріал, що у вигляді нанотрубок є найміцнішим з усіх відомих на сьогодні матеріалів. Також графен має унікальні електричні та магнітні властивості, що дозволяє використовувати його в електроніці для виробництва процесорів та інших приладів мікроскопічного розміру [1-5].

Також з графіту при високих температурі та тиску получают штучні алмази.

На теперішній час потреба у графіті в Україні задовольняється двома основними шляхами: добичею природного графіту на Завал'євському руднику (Кропивницька обл.) [6] та виготовленням штучного графіту з антрациту шляхом високотемпературного піролізу на графітних заводах Дніпровської обл. [1]. Обидва методи економічно дорогі та екологічно шкідливі.

Підприємства чорної металургії є крупними джерелами відходів, що містять графіт. Це, переважно, вловлений пил ливарних дворів, міксерних відділень та відділень десульфурації. Графітний пил виділяється з вільного графіту, що утворюється в обсязі металу з розчиненого вуглецю при охолодженні чавуну, внаслідок зниження розчинності вуглецю в розплаві. Частинки графіту мають плоску форму і складаються зі зрощених гексагональних пластин [7-11]. Крім графіту у пилу міститься велика кількість інших компонентів, що заважає його використанню. У зв'язку з цим практичний інтерес представляє питання про властивості графітного пилу, методах його збагачення і утилізації.

Основні напрямки утилізації графітного пилу. В даний час розроблено два напрямки утилізації графітного пилу. Для підприємств, де вміст пилу в графіті особливо високий (більше 60%), передбачається отримувати товарний графіт на самих виробництвах. Цей процес включає такі операції, як подрібнення, флотаційне збагачення за стандартними схемами. Надалі концентрат піддається хімічному доведенню і вже є товарним продуктом.

Інший напрям утилізації полягає у збагаченні графітного пилу на металургійних підприємствах і подальшої переробки отриманого концентрату на спеціалізованих графітових заводах. В Україні зараз немає металургійних підприємств, що займаються обробкою пилу, що містить графіт. Більшість заводів частково використовують пил, що вловлений циклонами, на свої потреби. Інші без обробки здають пил, що містить більше 30% вуглецю на Маріупольський графітовий завод «Маркограф» - єдиний в Україні, що використовує залізграфітові відходи. Пил, що містить більше 30% вуглецю, піддається збагаченню флотацією з одержанням концентрату, що містить більше 85% вуглецю. З концентрату надалі виготовляють графітові змащення, застосовувані для умов високих або, навпаки, низьких температур. Графітові змащення широко застосовуються в авіаційній і ракетно-космічній техніці [12, 13]. Також виробляються колоїдні графітові препарати та акумуляторний графіт [12].

Концентрат, що містить 85% вуглецю, обробляють соляною кислотою, одержуючи порошок, що містить більше 99% вуглецю. Із цього матеріалу пресуванням одержують графітові деталі різної форми, зокрема, підшипники та стрижні для атомних реакторів.

Із пилу, що містить більше 50% вуглецю, шляхом швидкого короточасного нагрівання до 1000 °С можна одержувати термічно розширений графіт (термографеніт), що застосовують для видалення нафтопродуктів з відкритої водної поверхні [14].

З пилу, що містить більше 20% вуглецю, можна одержувати композиційні матеріали для виготовлення залізграфітових екранів від електромагнітного випромінювання [15,16].

Більшість відходів металургійної промисловості, що містять графіт, мають 5-15% вуглецю, тобто є надто бідними для негайного ви користування.

Таким чином, графітні відходи можуть бути цінною сировиною для виробництва багатьох видів продукції, але потрібні дослідження їх властивостей та розробка методів збагачення.

Дослідження властивостей графітного пилу. Дослідження викидів, що виділяються при переливах чавуну на ливарних дворах доменних печей та у міксерних відділеннях показали, що тверді частки, що виділяються можна поділити на три класи, кожен з яких має свій механізм походження та свої властивості.

1. Бурий дим, що утворюється внаслідок взаємодії бризок чавуну з киснем газової фази. Це дрібнодисперсні кристали Fe_2O_3 , які практично не вловлюються циклонами або жалюзійними пристроями.

2. Пластини графіту, що виділяються при переливах чавуну із графіту, що утворився в об'ємі металу внаслідок охолодження. Це великодисперсний пил, що вловлюється циклонами та жалюзійниками з ефективністю близько 100%.

3. Сферичні частки, що є застиглими краплями чавуну та шлаку. Це важкі великодисперсна частки, що вловлюються циклонами та жалюзійними апаратами практично на 100%.

Таким чином, ще при вловлюванні викидів має місце сепарація часток. Дрібнодисперсний бурий дим викидається в атмосферу, а великодисперсна фракція, що вловлюється циклонами містить графіт та бризки як механічні домішки.

Для дослідження було взято графітний пил, відібраний з жалюзійного графітоуловлювача доменної печі №4 ММК ім. Ілліча та з бункерів циклонів ЦН-15 міксерного відділення конверторного цеху МК «Азовсталь».

Було виконано ситовий аналіз пилу та кожна фракція розділялася магнітною сепарацією на магнітну і немагнітну частини, кожену з яких зважили на терезах з точністю 0,01 г. Результати аналізу наведені в табл. 1.

Таблиця 1

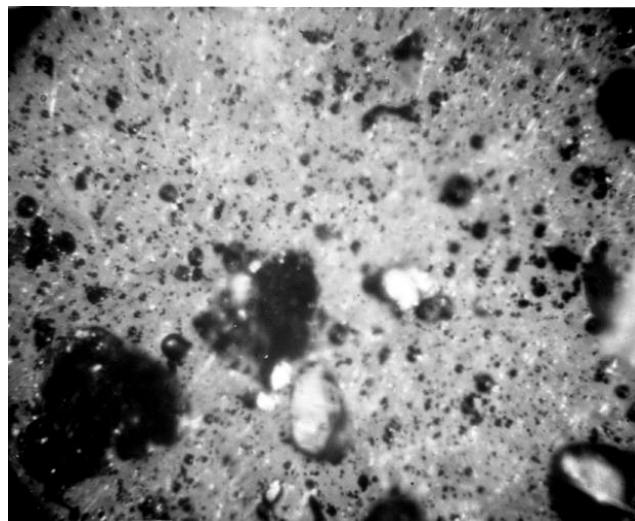
Ситовий склад великодисперсного пилу з бункеру жалюзійного апарату ливарного двору ДП 4 ММК ім. Ілліча

Фракція, мм	Маса, г	% до спільної маси	В тому числі			
			магнітна частина, г	магнітна частина, %	немагнітна частина, г	немагнітна частина, %
1	2	3	4	5	6	7
+2,5	0,53	0,6	0,36	67,9	0,17	32,1
1,25-2,5	0,43	0,4	0,38	88,4	0,05	11,6
0,63-1,25	2,94	3,1	1,01	34,4	1,93	65,6
0,315-0,63	8,95	9,5	4,78	53,4	4,17	46,6
0,14-0,315	28,07	29,7	13,67	48,7	14,4	51,3
0,08-0,14	15,04	15,9	11,75	78,1	3,29	21,9
<0,08	38,53	40,8	37,04	96,1	1,49	3,9
Разом	94,49	100	68,99	-	25,8	-

З таблиці видно, що магнітна фракція пилу становить більше 70% за масою, а графітний пил лише близько 30% загальної кількості великодисперсної фракції. При цьому металеві бризки зосереджені в дрібних фракціях, переважно менше 80 мкм. Пластини графітного пилу, навпаки, зосереджені у великих фракціях. Максимальний вміст пластин графіту містить фракція 0,14-1,25 мм.

Великодисперсний пил досліджували за допомогою оптичного мікроскопу. Дослідження пилу під оптичним мікроскопом показало, що пил неоднорідний за своїм складом і містить два види часток, що відрізняються за своїми властивостями і походженням. Це пластини графіту і застигли, частково окислені, бризки металу.

Вид під мікроскопом пилу з бункерів циклонів ЦН-15, збільшення у 18,5 разів. Рис.1



Вид під мікроскопом графітного пилу з бункерів циклонів ЦН-15 системи аспірації міксерного відділення ККЦ меткомбінату «Азовсталь», збільшення в 40 разів. Рис.2



Як видно з фотографій, великодисперсна фракція пилу містить два основних компоненти: сферичні бризки чавуну та пластини графіту.

У Донецькому фізико-технічному інституті ім. А.А. Галкіна НАН України був зроблений спектральний аналіз і виконані фотографії пластин графіту на японському електронному мікроскопі JSM-6490LV.

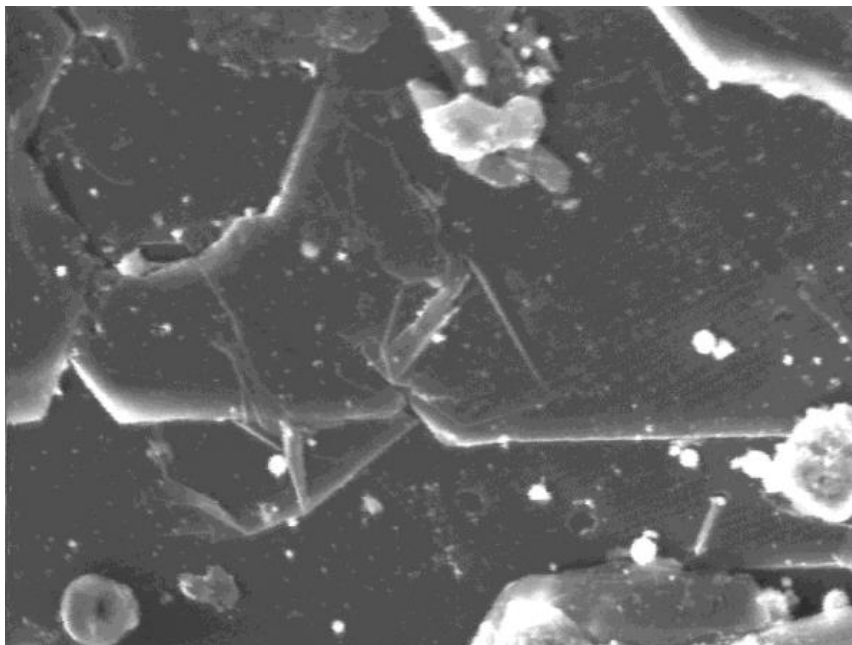
Для аналізу елементного складу застосовувався рентгеноспектральний мікроаналіз, в якому детектується характеристичне рентгенівське випромінювання речовини, що виникає при опроміненні поверхні зразка електронами. Отримані фотографії, які показують:

- включення на поверхні графіту;
- елементний склад включень;
- масовий процентний вміст елементів у включеннях.

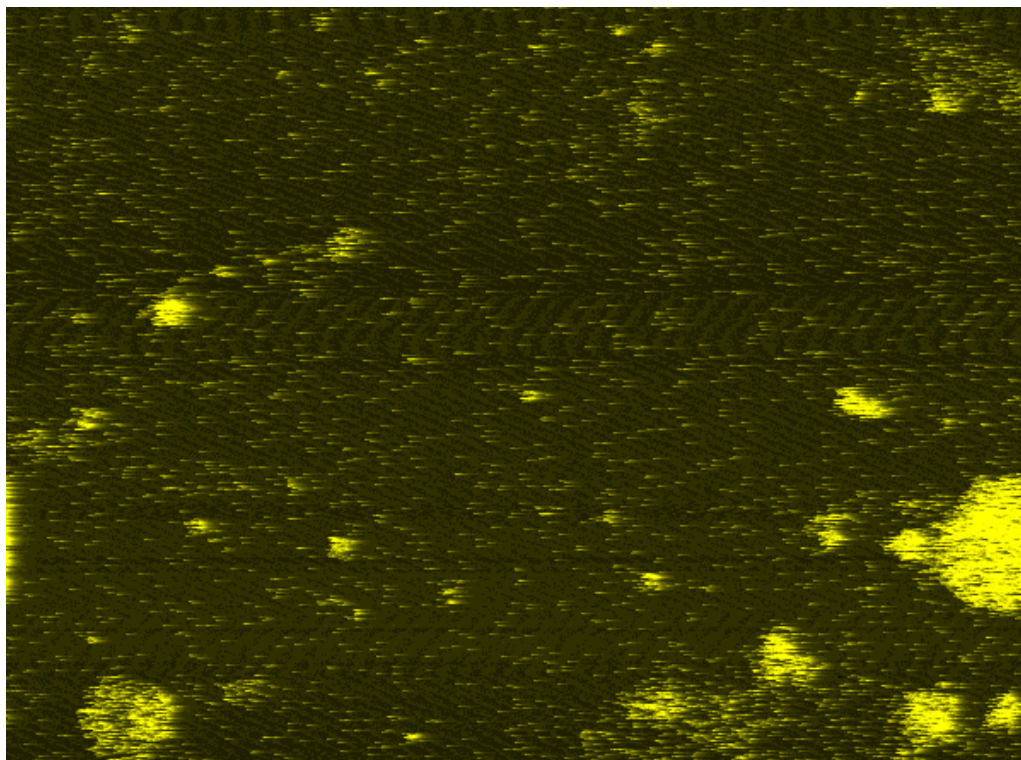
Основні типи сигналів, які генеруються і детектуються в процесі роботи електронного мікроскопа: вторинні електрони (ВЕ або режим рельєфу); відбиті електрони (режим фазового контрасту), характеристичне рентгенівське випромінювання (РСМА або рентгеноспектральний мікроаналіз).

На рис.3 та рис.4 показана фотографія частинки графітного пилу. Це одна й та ж пластинка графіту, але сфотографована у вторинних електронах та в характеристичному випромінюванні, що детектує атоми заліза.

Частинка графіту з конструкцій ливарного двору ДП-4 МК ім. Ілліча. Фракція 140-315 мкм. РЕМ. Контраст у вторинних електронах. Збільшення: $\times 1500$. Горизонтальний розмір фото відповідає розміру 90 мкм. Рис.3



*Частинка графіту з конструкцій ливарного двору ДП-4 МК ім. Ілліча. Фракція 140-315 мкм. РЕМ. Контраст в характеристичному випромінюванні Fe-ка. Збільшення: $\times 1500$. .
Горизонтальний розмір фото відповідає розміру 90 мкм. Рис.4*



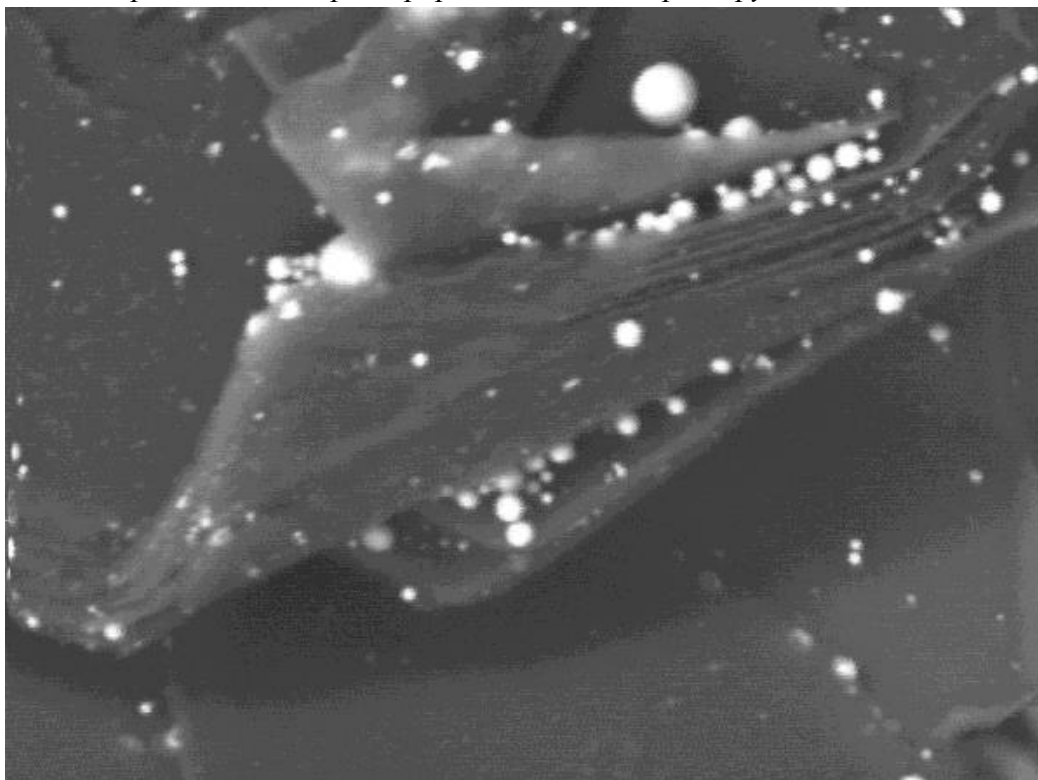
З фотографії видно, що частки графіту складаються зі зрощених краями та накладених один на одного кристалів графіту характерної гексагональної форми. На пластинках графіту видно світлі вкраплення. Зйомка в характеристичному випромінюванні Fe-ка показала, що ці вкраплення містять залізо. Видно, що вкраплення заліза зосереджені в нерівностях рельєфу.

На рис.5 показана частка пилу, знята з ребра. Видно, що частка складається з декількох шарів кристалічного графіту, між якими є вкраплення металу. Товщина окремих шарів графіту становить 0,6-0,8 мкм, загальна товщина пластини, що складається з декількох шарів, становить 14,8 мкм, край пластини розщеплений.

Оцінка щільності розподілу вкраплень показала, що вони щільніше розташовані в місцях нерівностей рельєфу на поверхні пластин (пори, щілини, виступи на стику кристалів і т.д.). У місцях нерівностей рельєфу вкраплення металу утворюють скупчення, аж до суцільного шару, розміри скупчень можуть досягати декількох десятків мкм.

Вид з ребра частинки графіту. РЕМ. Контраст у відбитих електронах. Фракція 140-345 мкм. Збільшення: $\times 1500$ разів.

Горизонтальний розмір фото відповідає розміру 90 мкм. Рис.5



Усереднені розміри окремих частинок розподілилися наступним чином (табл. 2).

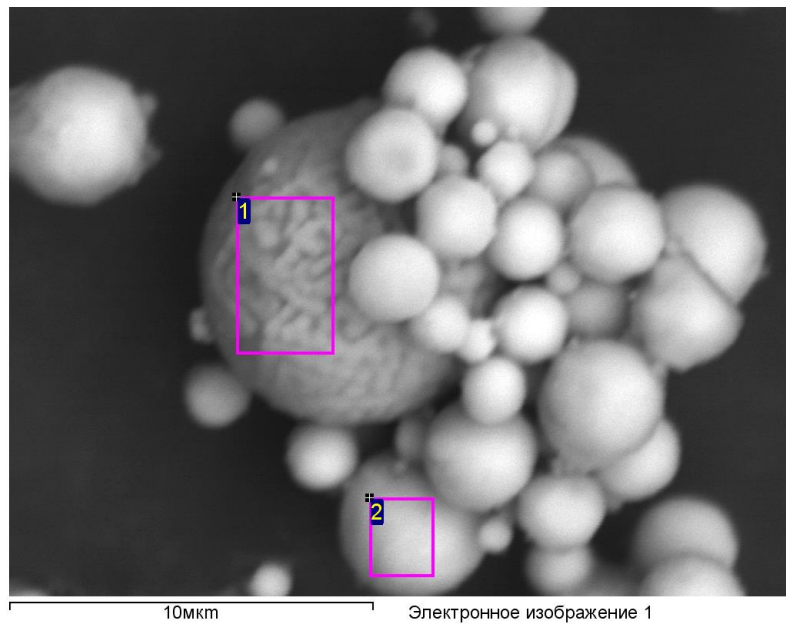
Таблиця 2

Розподіл за розмірами одиночних включень металу на поверхні графіту

Розмір окремих включень металу	Менше 0,18 мкм	0,18-0,36 мкм	Більше 0,36 мкм
Середній вміст	56%	37%	7%
Межі зміни	37-75%	20-53%	0-11%

Включення в структуру графіту досліджувалися за допомогою електронного мікроскопа. На рис.6 і рис.7 показані фотографії включень на поверхні графітової пластини. Прямокутниками на фотографії виділені ділянки, на яких був виконаний спектральний аналіз включень. У табл.3 і табл.4 наведені результати спектрального аналізу.

Вид включень на поверхні частинки графіту. Рис.6

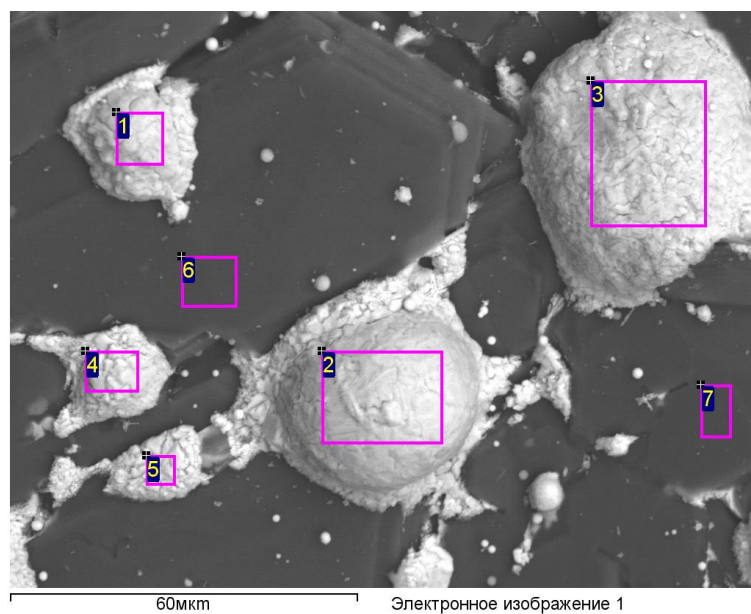


Таблиця 3

Вміст елементів, % по масі (до рис.6)

Номер ділянки	C	O	Fe	Al	Si	Mn
1	11,49	40,62	37,22	0,02	6,05	4,60
2	23,21	20,86	55,21	0,12	0,07	0,54

Включення на поверхні графіту. Рис.7



Таблиця 4

Вміст елементів у включеннях, % по масі (до рис.7)

Номер ділянки	С	О	Fe	Інші компоненти
1	19,53	20,65	59,60	0,22
2	13,12	26,85	59,84	0,19
3	12,19	28,02	59,37	0,42
4	22,63	10,43	66,09	0,85
5	62,47	9,22	27,19	1,12
6	81,79	15,25	2,96	0
7	52,13	27,96	19,22	0,69

Як видно з фотографій, включення на поверхні графіту належать до двох основних типів:

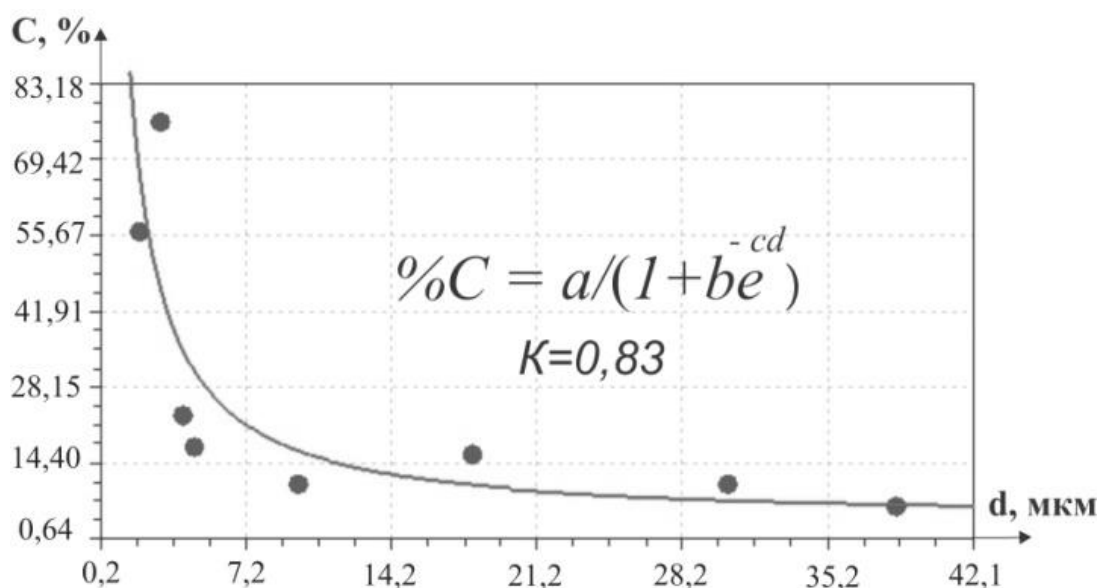
- більшість включень мають сферичну форму, порівняно гладку поверхню і складаються із заліза (понад 55%), кисню і вуглецю, на фотографіях ці частинки мають білий колір;

- менша частина включень мають сферичну форму з поверхнею, покритою звилинами і мають в своєму складі значну кількість кремнію і марганцю, на фотографіях вони мають більш темний колір. Ймовірно, це застигли краплі розплавленого шлаку.

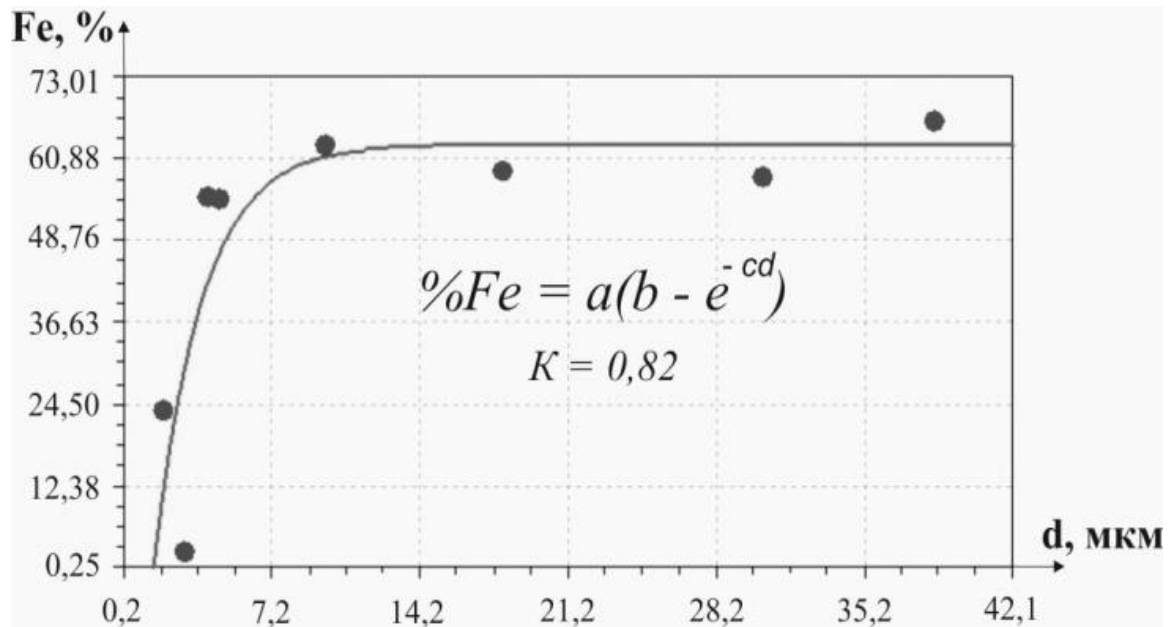
Спектральний аналіз ділянок, які не мають видимих включень, показав, що вони складаються з вуглецю (до 82%) з домішкою заліза і кисню.

Детально були розглянуті гладкі сферичні включення. У процесі вивчення отримана функціональна залежність процентного вмісту атомів вуглецю і заліза від діаметра включень, яка представлена на рис. 8 і 9.

Залежність процентного вмісту вуглецю від діаметра включень. Рис.8



Залежність процентного вмісту заліза від діаметра включень. Рис.9



Як видно з графіків, зі збільшенням діаметра сферичних включень, зменшується процентний вміст атомів вуглецю і, навпаки, збільшується вміст атомів заліза.

Аналіз отриманих даних показав, що білі сферичні включення утворюються в результаті конденсації на поверхні графіту в місцях нерівності рельєфу парів оксидів заліза, які вступають в реакцію з вуглецем графітової основи по поверхні контакту.

Хімічний аналіз пилу, що містить графіт. Залежно від виду технологічної операції й конкретних умов переливу металу кількість і хімічний склад пилу змінюються в широких межах [1].

Досліджувалися властивості пилу, відібраного з бункерів циклонів ЦН-15 аспіраційної системи міксерів №1 и №2 в міксерному відділенні конвертерного цеху металургійного комбінату "Азовсталь".

У табл. 5 наведений хімічний склад пилу з бункерів циклонів ЦН-15 міксерного відділення ККЦ меткомбінату "Азовсталь". Як видно з табл. 5 вміст вуглецю становить всього 11% при переливах чавуну без застосування азоту. Основну масу пилу становить окислене залізо. Але при подачі азоту вміст вуглецю підвищується до 27,5% за рахунок зменшення доли Fe_2O_3 . Це відразу робить цей пил придатним до утилізації.

Таблиця 5

Хімічний склад пилу, вловленого циклонами ЦН-15, при зливі чавуну з мікзера в ковш у міксерному відділенні ККЦ меткомбінату "Азовсталь"

Вміст компонентів, % по масі	Fe _{мет}	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	C	Інші компоненти
При зливах без пилопридушення	3,3	8,4	73	1,7	2,2	11	0,4
При подачі азоту через 2 сопла діаметром 200 мм із витратою 8500 м ³ /год	5,0	10,2	53,1	2,0	2,1	27,5	0,1
При подачі азоту та відокремленні бризок металу магнітом	8,58	0,8	4,51	Аналіз не робився	15,5	57,7	12,91

Дослідженнями в промислових умовах встановлено, що при застосуванні пилопридушення азотом кількість великодисперсної графітовміщуючої фракції у викидах змінюється незначним чином. Так, у міксерному відділенні конвертерного цеху комбінату "Азовсталь" концентрація великодисперсного пилу перед циклонами при подачі азоту знижувалася на 10-15%, що збігається з погрішністю виміру (при зниженні концентрації бурого диму на 85%).

У відділенні переливу чавуну конвертерного цеху Череповецького МК при застосуванні пилопридушення концентрація великодисперсного пилу зросла на 20%, що також збігається з помилкою експерименту (при зниженні концентрації бурого диму на 90%).

Подача в ковш газоподібного азоту приводить до зміни хімічного складу великодисперсного пилу. У табл.5 наведені середні значення вмісту компонентів у пилу, відібраного з бункерів циклонів ЦН-15 у міксерному відділенні конвертерного цеху комбінату "Азовсталь" при систематичній роботі установки пилопридушення азотом.

Як видно з таблиці, застосування пилопридушення азотом призводить до значного підвищення змісту вуглецю за рахунок зниження частки оксидів заліза.

Ціна на пил, що містить графіт диференційована залежно від вмісту вуглецю. Графітовий завод в Маріуполі приймає на переробку відходи, що містять більше 20% вуглецю. Таким чином, пил, що вловлюється циклонами, при подачі азоту стає товарним продуктом, придатним для утилізації.

Основні напрямки збагачення пилу за вмістом графіту. Як видно з результатів досліджень, великодисперсна фракція пилу, що містить графіт, має домішки, що заважають утилізації. Ці домішки містяться у двох основних формах: механічні домішки застиглих крапель чавуну та мікроскопічні вкраплення на поверхні пластин графіту, що містять залізо. Тому і методи збагачення графіту також можна поділити на дві групи: відокремлення бризок чавуну та зниження кількості адсорбованого на поверхні пластин заліза [17].

Відокремлення бризок можна здійснити застосовуючи магнітну сепарацію або відокремлюючи фракцію менше 0,14 мм, де міститься основна маса заліза. Експериментально встановлено, що методом магнітної сепарації можна підвищити вміст

вуглецю з 27,5% до 57,7%. Методом відокремлення фракції менше 0,14 мм вдалося підвищити вміст вуглецю з 26% до 50%.

Подача газоподібного азоту при переливах чавуну забезпечую, в першу чергу, зменшення викидів бурого диму на 85-90%. Але у другу чергу, подача азоту зменшує кількість адсорбованого на поверхні пластин графіту заліза. Вміст вуглецю при цьому підвищився з 11% до 27,5%.

На графітових заводах можна додатково підвищити вміст вуглецю шляхом обробки збагаченого графітного пилу соляною кислотою і отримувати продукт, що містить 99% і більше вуглецю.

Висновки.

1. Викиди, що утворюються при переливах чавуну на ливарних дворах та міксерних відділеннях, містять три основних компонента: дрібнодисперсний бурий дим та великодисперсна фракція пилу, що містить пластини графіту та застигли краплі чавуну. Бурій дим доцільно придушувати шляхом подачі азоту, а великодисперсний пил вловлювати в циклонах з метою подальшої утилізації графіту.

2. Основною домішкою до графіту, що заважає утилізації є залізо. Воно міститься в пилу у двох основних формах: як механічна домішка у вигляді бризок металу та як мікроскопічні вкраплення на поверхні пластин графіту.

3. Бризки металу можна відокремити шляхом магнітної сепарації або відокремлюючи дрібну фракцію пилу ($-0,14\text{ мм}$).

4. Зниження кількості мікроскопічних вкраплень заліза на поверхні пластин можна досягти шляхом подачі азоту.

5. Глибоку очистку від заліза можна досягти шляхом промивки пластин графіту розчином HCl.

Література

1. Островский В.С. Искусственный графит. / [В.С. Островский, Ю.С. Виргильев, В.И. Костиков, Н.Н. Шипков]. – М.: Metallurgy, 1986. – 272 с.
2. K. S. Novoselov and at. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov / *Science* 22 Oct 2004: Vol. 306, Issue 5696, pp. 666-669 DOI: 10.1126/science.1102896.
3. E. H. Hwang and at. Transport in chemically doped graphene in the presence of adsorbed molecules. / E. H. Hwang, S. Adam, and S. Das Sarma / *Phys. Rev. B* 76, 195421 – Published 15 November 2007.
4. Piotr Matyba, Hisato Yamaguchi, Goki Eda, Manish Chhowalla, Ludvig Edman, Nathaniel D. Robinson Graphene and Mobile Ions: The Key to All-Plastic, Solution-Processed Light-Emitting Devices (англ.) // Журнал ACS Nano. — American Chemical Society, 2010. — Iss. 4 (2). — P. 637—642. — DOI:10.1021/nn9018569.
5. Аня Грушина. Светодиоды и фотодетекторы: тоньше, эффективнее, быстрее — благодаря графену // *Наука и жизнь*. — 2016. — № 9. — С. 14-19.
6. Ляшенко Ф.И., Кулик В.С. Продукция Завальевского комбината. – Киев: Наукова думка, 1998-32 с.
7. Кравец В.А. Подавление бурого дыма при переливах чугуна: Монография. – Донецк: Издательство: «УкрНТЭК», 2002. – 186 с.
8. Кравец В.А., Толстых А.С., Саржевский В.Н., Кравец А.В. Обзор методов снижения выбросов в атмосферу при переливах чугуна / *Вестник ДонГАСА*, 2001, №2. - С. 72-77.
9. Хобта А.С., Антонов Н.А., Николаева Е.К., Рогулин В.В. Экологические аспекты технического перевооружения ОАО «Алчевский металлургический комбинат» / Сборник научных трудов Луганского национального аграрного университета, 2008 - №81. – С. 109-113.
10. Толочко А.И., Филиппев О.В., Славин В.И., Гурьев В.С. Очистка технологических и неорганизованных выбросов от пыли в черной металлургии. – М.: Metallurgy, 1986. – 208 с.
11. Доценко А.М. Пылегазовые выбросы миксерных отделений металлургических заводов и разработка эффективной системы их отвода и очистки: Дисс. к.т.н.: 05.16.02. – М.: МИСИС, 1982. – 240 с.
12. Лобас М.Я. Промислове виробництво графіту та графітових препаратів на Маріупольському графітовому комбінаті / М.Я. Лобас, М.В. Кабанов, В.О. Маслов // *Хімічна промисловість України*. – 1994. – № 4. – С. 49 – 54.
13. Кравец В.А., Лоцман А.А., Насанова Ю.В. Свойства взвешенных частиц, выделяющихся в атмосферу при переливах чугуна. // *Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури*. – 2011. - №5(91) – С. 77-86.
14. Пустовалов Ю.П., Маслов В.А., Сагиров И.В., Соляник Н.Х. Термографенит из дисперсных железграфитовых отходов металлургии // *Вестник Приазовского государственного технического университета – Мариуполь*, 2005, вып. №15. – С. 213-216.

15. Маслов В.А., Трофимова Л.А., Дан Л.А. Новое направление переработки железорафитовых отходов металлургических предприятий. / Вестник Приазовского государственного технического университета. – 2008. - №18. – С.44-48.

16. Маслов В.А., Трофимова Л.А., Дан Л.А. Особенности подготовки к переработке дисперсных железорафитовых отходов отделения десульфурации. / Вестник Приазовского государственного технического университета. – 2010. - №20. – С.144-148.

17. Кравец В.А., Мотрошилов И.Ю., Горохов А.Г., Бурховецкий В.В., Кравец С.В. Исследование графитсодержащей пыли литейного двора доменной печи №4 металлургического комбината им. Ильича и разработка методов её обогащения. / Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури, 2007. Вип. 2 (64). - С. 42-47.