

Міністерство освіти і науки України  
Криворізький національний університет  
Гірничо-металургійний факультет  
Кафедра металургії чорних металів  
і ливарного виробництва

## ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

до випускної атестаційної роботи бакалавра  
зі спеціальності 136 – Металургія

на тему: Наукове обґрунтування та розроблення пропозицій з високотемпературної переробки дисперсних техногенних відходів металургійного комплексу.

Виконав:

студент групи МТ-23-1ск

Ілля РОЗОВ

Керівник випускної роботи

Володимир ПЛОТНИКОВ

Нормоконтролер

Володимир ПЛОТНИКОВ

Завідувач кафедри

Сергій САВЕЛЬЄВ

Кривий Ріг  
2026 р.

## Реферат

Дипломну роботу виконано за тематичним спрямуванням «Наукове обґрунтування та розроблення пропозицій з високотемпературної переробки дисперсних техногенних відходів металургійного комплексу.»,

Криворізький національний університет, м. Кривий Ріг, 2026 р.  
Обсяг роботи: \_\_\_ сторінок, \_\_\_ рисунків, \_\_\_ таблиць, \_\_\_ бібліографічних джерел.

Ключові слова: агломераційна шихта, процес спікання, дисперсні техногенні відходи, паливна складова, операції змішування та огрудкування, товарний агломерат, показник основності агломерату, інтегральні критерії якості агломераційної продукції.

Метою даного дослідження є здійснення всебічного системного аналізу фізико-хімічних, структурно-морфологічних та технологічно релевантних характеристик дисперсних залізграфітових відходів металургійного виробництва з подальшим формуванням теоретично та експериментально обґрунтованих засад їх високотемпературної трансформації у принципово новий комерційно придатний матеріал – магнітний графіт.

Для досягнення поставленої мети у роботі сформульовано та послідовно реалізовано комплекс взаємопов'язаних науково-дослідних завдань, зокрема:

– виконання поглиблених досліджень морфологічної будови та мікроструктурної організації частинок, гранулометричних параметрів, елементного та фазового складу, а також електрофізичних і технологічних характеристик дисперсних залізграфітових відходів, що утворюються у міксерному відділенні та на стадії десульфурації чавуну;

- встановлення кінетичних закономірностей перебігу процесів магнетизувального випалу дисперсних залізографітових матеріалів у широкому інтервалі температурно-часових режимів;
- дослідження механізмів та швидкісних характеристик карботермічного самовідновлення залізозмісних компонентів у складі зазначених відходів;
- аналіз особливостей відновлювальних процесів у рухомому щільному шарі, гравітаційно-падаючому дисперсному потоці та в умовах комбінованих гідродинамічних режимів тепло- та масопереносу;
- розроблення, експериментальна апробація та техніко-технологічна оцінка дослідно-промислової схеми високотемпературної переробки дисперсних залізографітових відходів з метою одержання інноваційного матеріалу з регламентованими властивостями, а також формування практичних рекомендацій щодо інтеграції запропонованої технології у діючі металургійні виробничі цикли.

## ЗМІСТ

### ВСТУП

Розділ 1. Стан проблеми формування, фізико-хімічної характеристики та напрямів утилізації залізографітових дисперсних відходів металургійного виробництва

1.1. Генезис, обсяги утворення та ресурсний потенціал залізографітових відходів у технологічних циклах сучасних металургійних підприємств

1.2. Фізико-хімічні, структурно-морфологічні та фазово-мінералогічні характеристики дисперсних графітомістких техногенних матеріалів

1.3. Сучасні та перспективні технологічні напрями промислового використання залізографітових відходів

1.4. Формулювання наукової мети, постановка дослідницьких завдань та обґрунтування концепції роботи

Висновки до розділу 1

Розділ 2. Об'єкти дослідження, експериментальна база та методологічне забезпечення дослідницьких робіт

2.1. Характеристика вихідної сировинної бази та підготовка дослідних зразків

2.2. Метод пробних термічних загартувань як інструмент аналізу фазових перетворень

2.3. Методичні засади диференційно-термічного аналізу багатокomпонентних дисперсних систем

2.4. Методики волюмодинамічного та газохроматографічного аналізу продуктів високотемпературної взаємодії

2.5. Методологія дослідження магнітних характеристик дисперсних залізографітових відходів у стаціонарному магнітному полі

2.6. Конструктивно-технологічні особливості установки та методика дослідження високотемпературних процесів у щільному рухомому шарі

2.7. Експериментальні установки та методичні підходи до дослідження процесів у гравітаційно-падаючому дисперсному шарі

Висновки до розділу 2

Розділ 3. Дослідження фізико-хімічних, електрофізичних та технологічних властивостей дисперсних залізографітових відходів

3.1. Аналіз хімічного складу, гранулометричних параметрів та насипної щільності вихідних дисперсних матеріалів

3.2. Морфологічні особливості та мікроструктурна організація частинок залізографітових відходів

3.3. Оцінка електрофізичних та технологічно значущих властивостей вихідної сировини

3.4. Результати диференційно-термічного аналізу зразків залізографітових відходів

3.5. Узагальнюючий комплексний аналіз властивостей та формування вихідних параметрів для процесів високотемпературної переробки

Висновки до розділу 3

Розділ 4. Фізико-хімічні та технологічні аспекти високотемпературної переробки дисперсних залізографітових матеріалів

4.1. Дослідження закономірностей магнетизувальної термічної обробки дисперсних залізографітових відходів

4.2. Особливості перебігу магнетизувальної обробки у щільному рухомому шарі

4.3. Кінетичні закономірності магнетизувального випалу в умовах гравітаційно-падаючого шару

4.4. Дослідження процесів карботермічного самовідновлення дисперсних залізграфітових відходів

4.5. Топокінетичне моделювання процесу карботермічного самовідновлення

4.6. Технологічна та електрофізична оцінка процесів карботермічного самовідновлення полідисперсних систем

Висновки до розділу 4

Розділ 5. Розроблення дослідно-технологічної схеми високотемпературної переробки дисперсних залізграфітових відходів

5.1. Принципова технологічна схема комплексної переробки дисперсних залізграфітових матеріалів

5.2. Моделювання функціонування реактора високотемпературної обробки

5.3. Структурно-функціональна схема експериментально-виробничої ділянки та аналіз режимів її роботи

Висновки до розділу 5

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

## ВСТУП

### Актуальність теми

Проблематика раціональної утилізації та технологічної трансформації накопичених промислових відходів чорної металургії, попри тривалий період науково-прикладних досліджень і впровадження окремих інженерно-технічних рішень, дотепер залишається однією з найменш вирішених складових сучасної ресурсозберігальної парадигми розвитку металургійного комплексу. Особливої гостроти зазначена проблема набуває у зв'язку з безперервним зростанням обсягів утворення дисперсних залізграфітових відходів, що формуються на різних стадіях переробки чавуну та сталі.

Згідно з узагальненими оцінками науково-виробничого об'єднання «Енергосталь», сукупні ресурси залізграфітових відходів (ЗГВ), акумульованих на підприємствах чорної металургії країн СНД, перевищують 4,0 млн т, при цьому близько 80 % їх маси припадає на відходи, що утворюються у міксерних відділеннях та на стадії десульфурації чавуну, близько 7 % – на канавні відходи, приблизно 9 % – на ковшеві та інші технологічні різновиди. Питомий вихід дисперсних ЗГВ сягає 600 г на 1 т виплавленого чавуну, що обумовлює їх постійне накопичення у промислових масштабах.

Необхідність системного вирішення проблеми утилізації металургійних відходів закріплена на законодавчому рівні у законах України «Про охорону навколишнього природного середовища» та «Про відходи», якими розроблення та впровадження технологій їх переробки віднесено до пріоритетних напрямів державної екологічної та промислової політики.

Водночас наявний рівень практичного використання залізграфітових відходів у вітчизняній промисловості залишається вкрай обмеженим. На сьогодні ЗГВ залучаються переважно до виробництва акумуляторного графіту, графітових мастильних матеріалів та колоїдних графітових

композицій, зокрема на підприємстві ВАТ «Маркограф». Окремими дослідниками запропоновано їх застосування як вуглецевмісної добавки до агломераційної шихти та при формуванні залізорудних окатишів, а також як сировинної основи для виготовлення протипригарних фарб у ливарному виробництві. Однак перелічені напрями не охоплюють повного спектра потенційно можливих сфер використання даного виду техногенної сировини.

З огляду на складну багатокomпонентну природу ЗГВ, які містять у своєму складі графіт, металеве залізо та різні модифікації його оксидів, після відповідної фізико-хімічної обробки вони можуть бути трансформовані у вихідний матеріал для синтезу нових функціональних продуктів, що характеризуються поєднанням цінних електрофізичних та магнітних властивостей. У зв'язку з цим особливої науково-практичної значущості набувають дослідження, спрямовані на створення принципово нових високотемпературних технологій переробки залізографітових відходів у матеріали з наперед заданим комплексом експлуатаційних характеристик.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами

Тематика та спрямованість даної роботи узгоджується з положеннями «Національної концепції раціонального поводження з відходами виробництва та споживання», а також відповідає завданням «Державної програми використання відходів виробництва і споживання на період до 2005 року», що визначають пріоритетність розвитку технологій комплексної переробки техногенних ресурсів.

Мета і завдання досліджень

Метою даної роботи є здійснення комплексного дослідження фізико-хімічних, структурних та технологічних властивостей дисперсних залізографітових відходів металургійного виробництва з подальшим формуванням науково обґрунтованих технологічних засад їх високотемпературної переробки у новий комерційно придатний матеріал – магнітний графіт.

Для досягнення поставленої мети у роботі передбачено розв'язання таких основних науково-дослідних завдань:

- виконання поглиблених досліджень морфологічних особливостей і мікроструктурної організації частинок, гранулометричного розподілу, хімічного складу, а також електрофізичних і технологічних характеристик дисперсних ЗГВ, що утворюються у міксерних відділеннях і на стадії десульфурзації чавуну;
- встановлення кінетичних закономірностей процесів магнетизувального випалу дисперсних залізографітових матеріалів;
- дослідження механізмів та швидкісних характеристик карботермічного самовідновлення компонентів ЗГВ;
- аналіз перебігу процесів відновлення залізовмісних фаз у щільному рухомому, гравітаційно-падаючому та комбінованому шарах;
- розроблення, експериментальна апробація та формування практичних рекомендацій щодо застосування дослідної технології високотемпературної переробки дисперсних ЗГВ з метою отримання нового матеріалу.

Об'єкт досліджень

Дисперсні залізографітові відходи металургійного виробництва та сукупність їх фізико-хімічних і технологічних властивостей.

Предмет досліджень

Кінетичні закономірності процесів магнетизувального випалу та карботермічного самовідновлення дисперсних залізографітових відходів.

Методи досліджень

У роботі використано комплекс загальноприйнятих і спеціалізованих методів аналізу, зокрема методи визначення хімічного та гранулометричного складу, метод пробних термічних загартувань і диференційно-термічного аналізу. Для

розв'язання поставлених завдань модифіковано волюодинамічні та газохроматографічні методи дослідження газових продуктів реакцій, а також застосовано методику вивчення магнітних і електричних властивостей дисперсних матеріалів і експериментальні підходи, що базуються на реалізації процесів у рухомому та гравітаційно-падаючому шарах.

Наукова новизна отриманих результатів

Із застосуванням методів растрової електронної та металографічної мікроскопії отримано нові експериментальні дані щодо морфологічних особливостей та мікроструктурної організації частинок дисперсних ЗГВ, а також встановлено кількісні та якісні взаємозв'язки між хімічним складом, магнітними й електричними характеристиками матеріалу та його гранулометричним розподілом. Запропоновано оригінальний експериментальний підхід до визначення вмісту магнетиту у складі дисперсних залізграфітових відходів.

Вперше на основі результатів диференційно-термічного аналізу встановлено температурні межі ініціації процесів відновлення оксидів заліза в присутності вуглецю, що міститься у ЗГВ, а саме: початок магнетизувального випалу при температурі близько 500 °С та карботермічного самовідновлення при температурі близько 960 °С, що дало змогу обґрунтувати температурні режими відповідних технологічних операцій.

Набули подальшого розвитку уявлення про кінетичні закономірності магнетизувального випалу та карботермічного самовідновлення стосовно дисперсних залізграфітових матеріалів; отримано кінетичні рівняння окремих стадій топохімічних процесів відновлення оксидів заліза до магнетиту та металевого заліза.

На основі запропонованого способу обробки ЗГВ у гравітаційно-падаючому шарі розроблено математичну модель руху та теплового стану частинок у реакторному просторі, що дозволило визначити раціональні параметри

дослідно-промислової установки для реалізації процесу магнетизувального випалу.

### Практичне значення отриманих результатів

1. За результатами дослідження кінетики магнетизувального випалу та карботермічного самовідновлення розроблено та впроваджено методичні рекомендації щодо технології високотемпературної переробки дисперсних залізграфітових відходів.
2. У напівпромислових умовах апробовано експериментальну установку продуктивністю 100 кг/год, основним функціональним елементом якої є реактор із послідовною реалізацією процесів у гравітаційно-падаючому та щільному рухомому шарі. Нагрівання матеріалу до робочої температури здійснюється на стадії його руху в гравітаційно-падаючому шарі, тоді як безпосередні процеси магнетизувального випалу або карботермічного самовідновлення реалізуються у щільному шарі.
3. У результаті промислової апробації технології на базі відходів металургійного виробництва ВАТ «МК «Азовсталь» отримано дослідну партію магнітного графіту масою 15 т відповідно до технічних умов ТУ У 02070812.002-2001 в умовах ВАТ «Маркограф», після чого матеріал пройшов виробничі випробування. Додатково виготовлено дослідні партії відновленого та поверхнево магнетизованого графіту, які успішно апробовано в напівпромисловому режимі.

## Розділ 1.

Стан проблеми формування, фізико-хімічної характеристики та напрямів утилізації залізографітових дисперсних відходів металургійного виробництва

1.1. Генезис, обсяги утворення та ресурсний потенціал залізографітових відходів у технологічних циклах сучасних металургійних підприємств

Металургійне виробництво, з огляду на інтегральний рівень техногенного навантаження на компоненти біосфери, стабільно посідає одне з провідних місць серед галузей промисловості за інтенсивністю негативного впливу на навколишнє природне середовище, поступаючись у цьому аспекті лише паливно-енергетичному комплексу [1, 2]. Згідно з узагальненими аналітичними матеріалами Міжнародного інституту чавуну і сталі (IISI), у 2003 р. при виробництві 1 т сталі у злитках сумарний питомий вихід побічних продуктів, які за своїм фізико-хімічним станом та дисперсністю належать до потенційно небезпечних забруднювачів довкілля, становив у середньому 600–1000 кг доменних та сталеплавильних шлаків, 10–12 тис. м<sup>3</sup> відхідних газів, 100–200 кг пилоподібних викидів, 60–80 кг шламів та 60–100 кг газоподібних токсичних домішок різної хімічної природи [3].

Для металургійного комбінату повного циклу з річною продуктивністю близько 10 млн т сталі характерним є, за даними [1], до впровадження жорстких екологічних регламентів, щорічне надходження в атмосферу понад  $2 \cdot 10^5$  т твердих аерозольних частинок, близько  $5 \cdot 10^4$  т сполук сірки, до  $2,5 \cdot 10^5$  т оксиду вуглецю, оксидів азоту та інших газоподібних компонентів, що формують складний багатокомпонентний техногенний аерозольно-газовий континуум.

Серед усього різноманіття відходів чорної металургії особливе місце займають залізографітовмісні утворення, які поєднують у своєму складі металічне залізо, його оксидні форми та вуглець у кристалічній модифікації графіту. За оцінками низки дослідників [4, 5], їх питомий вихід сягає 0,6 кг на 1 т

виплавленого чавуну, тоді як у структурі загального балансу техногенних накопичень підприємств чорної металургії саме відходи, збагачені графітом і оксидами заліза, формують статистично значущу частку. Сукупний обсяг накопичених залізграфітовмісних матеріалів на території України станом на 2000 рік перевищував  $2,2 \cdot 10^8$  т [1].

Узагальнення світового досвіду свідчить, що зазначені відходи можуть бути залучені як вторинна мінерально-вуглецева сировина не лише в металургійних процесах, але й у суміжних галузях матеріалознавства, хімічної технології та машинобудування [6–10]. У зв'язку з цим розроблення принципово нових технологічних підходів до їх переробки, а також розширення спектра функціонального використання продуктів такої переробки, закономірно розглядається як один із ключових напрямів сучасної концепції ресурсозбереження та циркулярної економіки у важкій промисловості.

Залежно від локалізації зон утворення, агрегатного стану та специфіки технологічних операцій, у межах металургійних підприємств формуються залізграфітові відходи з істотно відмінними морфологічними, фазовими та хімічними характеристиками, що зумовлює необхідність їх класифікації на окремі групи та різновиди. Відповідно до узагальнених літературних даних [11–17], до основних типів таких відходів належать:

- Графітомісткий скрап,** представлений:
  - канавними утвореннями у вигляді чавунних скардовин довжиною до 2,0 м і товщиною до 0,10 м, зрощених зі шлаковими фазами та графітовою спеллю, що формуються в каналах при випуску розплаву з доменних печей (вміст чавуну понад 90 %, графіту близько 0,16 %, решта – шлак);
  - продуктами розливних машин у вигляді дрібнодисперсних фрагментів чавуну («крошки»), що утворюються внаслідок розбризкування струменя під час розливання та містять включення шлаку і графітової фази;

– ковшовими відходами, які акумулюються під час поточних і капітальних ремонтів чавуновозних ковшів та жолобів і характеризуються вмістом близько 80 % чавуну, 0,3 % графіту та шлаковою матрицею.

2. **Міксерні графітомісткі відходи**, що являють собою доменний шлак з вкрапленнями корольків чавуну і графітової спеллі, який видаляється з міксерів та чавуновозних ковшів у шлакові чаші; типовий склад: близько 6 % чавуну, 6 % графіту, решта – шлак. У процесі такого видалення часто формуються масивні чавунні коржі масою 3–5 т.
3. **Післякантовочні відходи**, що залишаються в ковшах після зливу металу і вивантажуються у шлакові чаші; характеризуються вмістом 65–75 % чавуну, близько 6 % графіту, при масі окремих коржів до 10–15 т.
4. **Графітовий пил**, який складається з графітової спеллі, дрібних бризок чавуну та шлаку, що утворюються під час переливів розплаву, операцій десульфурації та уловлюються аспіраційними системами.

За статистичними оцінками [17], структурний розподіл графітовмісних відходів у чорній металургії має наступний вигляд: доменний скрап – 17,2 %, скрап розливних машин – 10,6 %, післякантовочні матеріали – 20,0 %, міксерні відходи – 31,7 %, ковшовий скрап – 20,5 %. При цьому ресурси саме дисперсних відходів, за даними [11], концентруються переважно в міксерних відділеннях (понад 80 %), тоді як канавні та ковшові утворення формують відповідно близько 7 та 9 %.

Переважає маса графітового пилу генерується у міксерних відділеннях, що обумовлюється багатостадійністю операцій з розплавом, інтенсивним перемішуванням та значною площею відкритої міжфазної поверхні «метал–газ». За результатами досліджень інституту «Гіпросталь» [11], річний вихід пилу від одного міксера місткістю 600 т коливається в інтервалі 1,3–2,0 тис. т. Концентрація пилу в газах при заливанні чавуну становить близько 6,5 г/м<sup>3</sup>,

при зливі – 5,15 г/м<sup>3</sup>, а при скачуванні шлаку – до 8,4 г/м<sup>3</sup>. Питомий пиловинос сягає 91 г/т при заливанні, 297 г/т при скачуванні шлаку та 92 г/т при зливі чавуну; для міксерів місткістю 1300 т відповідні значення становлять 145,212 і 159 г/т.

У процесі десульфурзації чавуну середній вихід пилу становить близько 34 кг на одну операцію при місткості ковша 90–100 т, за витрати газів 18–22 тис. м<sup>3</sup>/год і концентрації твердих частинок у межах 3–35 г/м<sup>3</sup>.

Механізм формування графітового пилу, згідно з [11, 12], пов'язується з термодинамічно зумовленими процесами розчинення цементиту в аустеніті та його подальшою дисоціацією на залізо і вуглець у міру охолодження чавуну. Пересичення розплаву вуглецем спричиняє інтенсивну кристалізацію графітових пластинок, які внаслідок істотної різниці густини (у 2–2,5 раза меншої порівняно з металом) витісняються до поверхні розплаву і, не змочуючись ним, легко захоплюються газовими потоками. Тому будь-яке збільшення питомої відкритої поверхні металу – при переливах, транспортуванні по жолобах тощо – супроводжується зростанням інтенсивності пиловиділення.

На підставі термодинамічних залежностей розчинності вуглецю в залізовуглецевих розплавах за Шенком–Чіпманом [18] та з урахуванням легуючих домішок у реальному чавуні [19] було запропоновано методологію оцінки ресурсів графітової складової відходів [17], що дозволяє кількісно пов'язати ступінь переохолодження металу з інтенсивністю графітоутворення.

Практика експлуатації металургійних агрегатів свідчить, що рідкий чавун у ковшах охолоджується зі швидкістю 3–6 °С/год, тоді як при кожному переливі за лічені хвилини температура знижується приблизно на 30 °С [20]. Сукупне зниження температури на етапі транспортування від доменної печі до міксера становить 130–180 °С, що зумовлює суттєву інтенсифікацію процесів виділення графіту. Для доменних печей об'ємом 1000 м<sup>3</sup> питомий вихід

графітового пилу при зниженні температури на 100 °С досягає 1,23 кг/т чавуну [11].

Подальші дослідження [21] показали, що зародження та ріст графіту відбуваються переважно не в об'ємі розплаву, а на міжфазних поверхнях: «метал–газ», «метал–стінка ковша», «метал–газова бульбашка». При переливанні чавуну формується система газових включень, що багаторазово збільшує площу міжфазної взаємодії і різко знижує енергію утворення зародків графіту, сприяючи формуванню дрібнодисперсної фази. Особливо сприятливі умови для цього реалізуються на ділянках десульфурації, де здійснюється інтенсивна продувка розплаву газами з витратою до 100 м<sup>3</sup>/год.

Вплив домішок на графітоутворення є неоднозначним: елементи типу Cr, Mn, S, Mg гальмують процес, тоді як Si істотно його інтенсифікує, збільшуючи пиловинос [11].

## 1.2. Фізико-хімічні, структурно-морфологічні та фазово-мінералогічні характеристики дисперсних техногенних матеріалів

Перші систематизовані дослідження графітів, вилучених із відходів металургійного виробництва, були узагальнені у монографії І. А. Шапіро (1941 р.) [14], присвяченій переважно технологічним аспектам екстракції графіту з відходів ливарного чавуну. У зазначеній роботі вперше наведено порівняльні характеристики матеріалів, відібраних на Новолипецькому, Кузнецькому та Криворізькому металургійних підприємствах, і встановлено близькість їх гранулометричного та хімічного складу.

Подальший розвиток цих досліджень здійснено у працях В. Г. Шкавра [15, 16], де показано, що графіт, який виділяється з рідкого чавуну, має форму масивних лускоподібних кристалів з гладкою дзеркальною поверхнею, що за морфологічними ознаками відповідає кристалічному різновиду природного графіту. Залежно від лінійних розмірів частинок його умовно класифікують на

крупно-, середньо- та дрібнолускатий, з діапазонами від кількох сантиметрів до десятків нанометрів.

Більш пізні роботи [11] продемонстрували істотну варіабельність довжини графітових пластинок залежно від хімічного складу чавуну та температурних умов випуску з печі, з характерними значеннями 150–600 мкм для різних металургійних комбінатів.

За параметрами кристалічної ґратки та інтенсивністю дифракційних максимумів доменний графіт практично ідентичний природному цейлонському [15, 16]. У пилу установок десульфурації він присутній у кристалічній та аморфній модифікаціях у співвідношенні приблизно 4:1 [11], причому одночасно фіксується наявність оксидів заліза з розміром частинок менше 40 мкм.

Поверхня графітових пластинок часто вкрита мікрозернами силікатів і включеннями металевого заліза [22], що зумовлює наявність у пилу помітних магнітних властивостей.

Густина доменного графіту варіює у межах 2,10–3,10 г/см<sup>3</sup> і зростає зі зменшенням розміру фракцій [15]. Насипна густина пилу, навпаки, збільшується зі зменшенням частинок, досягаючи 0,316 г/см<sup>3</sup> для фракції 150–160 мкм, що пояснюється більш ефективним пакуванням дрібнодисперсних частинок [11].

Додатково встановлено, що кут природного укосу сухого графітового пилу змінюється в межах 33–43°, а температура займання залежить від дисперсності і становить близько 900 °С.

Графіт, отриманий з доменних процесів, характеризується високими антифрикційними властивостями та здатністю утворювати адсорбційні плівки на різних поверхнях, подібно до природних різновидів.

Вміст зольних домішок у незбагаченому матеріалі частково відповідає вимогам технічних умов, а після збагачення може досягати показників,

характерних для високоякісних промислових графітів. Зокрема, для фракції –1630 +445 мкм зольність становить 17–18 %, що дозволяє використовувати такий матеріал у ливарному виробництві [19].

Разом з тим, склад і властивості графітового пилу істотно варіюють у зв'язку з відсутністю жорсткої регламентації умов його формування, що обумовлює значний розкид літературних даних щодо його хімічного складу [14–17, 23–28]. Наведені результати свідчать про можливий вміст вуглецю від 30 до понад 80 %, оксидів заліза – від 10 до 75 %, а також значні концентрації силікатних та алюмосилікатних домішок.

Найбільш детально пил міксерних відділень було охарактеризовано у працях [27, 28], де відбір проб здійснювався безпосередньо в зонах його генерації, що дозволило отримати репрезентативні дані для подальшого технологічного моделювання процесів його переробки.

Таблиця 1.1

Хімічний склад пилу міксерного відділення, % мас.

| Технологічна операція | C          | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO       | Fe <sub>общ</sub> | Fe <sub>мет</sub> | Шламові домішки |
|-----------------------|------------|--------------------------------|-----------|-------------------|-------------------|-----------------|
| Скачування шлаку      | 31,4-44,5  | 27,6-30,0                      | 17,0-17,9 | 34,2-40,0         | 6,8               | останнє         |
| Заливка у міксер      | 9,55-10,75 | 75,2-77,6                      | 6,8-8,4   | 59,3              | нет               | останнє         |
| Злив з міксера        | 4,7-5,0    | 82,6                           | 6,96-7,6  | 62,4-63,6         | нет               | останнє         |

У публікації [29] систематизовано результати детального аналітичного дослідження елементно-оксидного складу пилоподібних викидів міксерного відділення киснево-конвертерного цеху, які узагальнено у табл. 1.2 із

наведенням не лише середньоарифметичних концентрацій окремих компонентів, але й інтервалів їх статистичної варіабельності, що відображає істотну гетерогенність фазового та хімічного складу зазначеного техногенного матеріалу, зумовлену нестабільністю термодинамічних і гідродинамічних умов його формування у реальних виробничих процесах.

Таблиця 1.2

Хімічний склад пилу міксерного відділення

| Технологічна операція | C                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO                  | Fe <sub>общ</sub>    | Fe <sub>мет</sub>     | Шламові домішки |
|-----------------------|-----------------------|--------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------|
| Скачування шлаку      | <u>30-45</u><br>38    | <u>27-35</u><br>28,8           | <u>15-19</u><br>17,5 | <u>34-40</u><br>37,1 | <u>1,2-9,4</u><br>6,8 | останнє         |
| Заливка у міксер      | <u>9-40</u><br>22,7   | <u>50-80</u><br>68,3           | <u>5-12</u><br>9,3   | <u>50-60</u><br>55   | <u>0,8-8,2</u><br>3,5 | останнє         |
| Злив з міксера        | <u>4,5-20</u><br>11,3 | <u>64-82</u><br>73             | <u>6,9-11</u><br>8,4 | <u>55-64</u><br>60,4 | <u>0,4-7,9</u><br>3,3 | останнє         |

Поглиблений аналітичний розгляд сукупності експериментальних та довідкових даних дозволяє констатувати, що пилоподібна фаза, яка формується у міксерних відділеннях металургійних агрегатів, являє собою складну полідисперсну гетерофазну систему, до складу якої входить, з одного боку, так званий плавильний пил («бурий дим»), збагачений оксидними формами заліза, переважно у вигляді Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та FeO, а з іншого — доменний графіт, механічно дисперговані фрагменти чавуну, а також мікрочастинки силікатно-кальцієвого шлаку. При цьому встановлено, що кількісно-якісний та фазово-мінералогічний склад зазначеного техногенного продукту виявляє суттєву залежність від характеру конкретної технологічної операції, що реалізується у межах міксерного відділення, внаслідок чого спостерігається істотна варіабельність вмісту окремих компонентів.

Зокрема, максимальні концентрації елементарного вуглецю фіксуються у періоди здійснення операцій зі скачування шлаку, тоді як мінімальні його значення характерні для стадії зливу чавуну з міксера, що узгоджується з

відмінностями у механізмах пиловиділення, інтенсивності турбулізації газового потоку та ступені механічного руйнування вуглецевмісних фаз. Водночас, незалежно від режиму роботи агрегату та типу виконуваної операції, у складі пилу стабільно присутня значна частка оксидів заліза, що зумовлює його потенційну цінність як вторинної залізвмісної сировини. Основу ж шлакової складової формують переважно діоксид кремнію та оксид кальцію, вміст яких, за наявними даними, варіює відповідно в інтервалах 1,35–4,48% та 1,2–3,5%.

Найбільш репрезентативні та деталізовані відомості щодо хімічного складу дисперсних залізо-графітових відходів, відібраних безпосередньо з бункерів газоочисних установок ВАТ «МК „Азовсталь“», наведені у роботі [29], де відповідні результати узагальнено у табл. 1.3. Аналіз наведених матеріалів переконливо свідчить про наявність істотної міжвіддільної диференціації складу, зокрема за вмістом вуглецю, який змінюється у надзвичайно широких межах — від 27,48 до 82,95%. Разом із тим, порівняльний розгляд хімічних характеристик проб, відібраних у межах кожного окремого виробничого підрозділу, дає підстави говорити про відносну стабільність концентрацій основних компонентів, що вказує на квазістаціонарний характер процесів формування даного виду техногенної сировини за сталих технологічних режимів.

## Хімічний склад дисперсних залізграфітових відходів

| Місце відбору проб          | Fe <sub>общ.</sub>          | Fe <sub>мет.</sub>          | FeO                       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | C                           |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------------|-----------------------------|
| Міксерне відділення         | <u>46,70-57,70</u><br>50,38 | <u>3,21-9,32</u><br>6,10    | <u>5,26-11,79</u><br>8,74 | <u>34,03-60,32</u><br>47,62    | <u>27,48-38,44</u><br>33,9  |
| Відділення десульфурзації   | <u>27,15-28,39</u><br>27,68 | <u>3,21-6,52</u><br>5,10    | <u>2,04-11,32</u><br>6,46 | <u>16,87-23,4</u><br>19,89     | <u>40,60-45,33</u><br>43,23 |
| Відділення скачування шлаку | <u>11,58-24,39</u><br>18,50 | <u>11,18-14,61</u><br>12,50 | <u>0,18-9,96</u><br>5,04  | <u>0-3,86</u><br>1,98          | <u>75,68-82,95</u><br>79,14 |

Однією з фундаментальних визначальних характеристик залізграфітових відходів, яка суттєво впливає як на їх фізико-хімічну поведінку, так і на технологічну придатність до подальшої переробки, є яскраво виражена полідисперсність частинок, що формують даний техногенний матеріал. Абсолютні розміри дисперсних фракцій, а також їх кількісне співвідношення в межах загального гранулометричного спектра, детермінуються сукупністю гідродинамічних, тепломасообмінних і механічних чинників, які реалізуються в процесі переливу рідкого чавуну, зокрема інтенсивністю турбулізації розплаву, швидкістю газовиділення та характером руйнування вуглецевмісних включень.

У зв'язку з цим у науково-технічній літературі фіксується надзвичайно широкий інтервал варіації дисперсного складу зазначених відходів. Так, у роботах [15, 16] встановлено, що пил міксерних відділень має чітко виражену полідисперсну структуру, а розміри його частинок змінюються в межах від 0,1 до 3000 мкм. При цьому автором [26] показано, що так звана возгінна складова пилу, представлена переважно залізовмісними фазами, майже на 99 % сформована частинками з еквівалентним діаметром менше 3 мкм, тоді як

графітова фракція, навпаки, характеризується переважанням крупнодисперсних частинок, понад 99 % яких мають розміри, що перевищують 74 мкм.

Аналогічні закономірності відзначено і в роботі [23], де зазначено, що в умовах переливу чавуну формується пил, у складі якого близько 42 % припадає на графітові частинки з розміром понад 75 мкм, тоді як приблизно 55 % становлять ультрадисперсні частинки оксидів заліза з характерним діаметром менше 3 мкм. У дослідженні [19] підкреслюється, що гранулометричний спектр пилу охоплює надзвичайно широкий інтервал — від десятих часток мікрметра до частинок сантиметрового масштабу, що свідчить про багатомеханізовий характер його формування. При цьому середньомедіанний розмір частинок для пилу міксерного відділення оцінюється у межах 10–85 мкм, для процесу скачування шлаку — близько 40 мкм, а для операцій заливки та зливу чавуну — близько 20 мкм. Найбільш систематизовані та деталізовані результати досліджень дисперсного складу залізографітових відходів наведено у роботі [29] і узагальнено в табл. 1.4.

Важливою функціональною характеристикою доменного графіту, тісно пов'язаною з його гранулометричними параметрами, є електричний опір. Згідно з даними [16], зі збільшенням середнього розміру частинок графітової складової від приблизно 50 до 700 мкм спостерігається зменшення питомого електроопору майже на порядок, що зумовлюється зростанням кількості ефективних електропровідних контактів між окремими частинками. Зі свого боку, підвищення зольності матеріалу супроводжується зростанням електроопору, що пояснюється збільшенням частки непровідних мінеральних домішок, які порушують суцільність струмопровідної структури. Крім того, встановлено, що зі зростанням ступеня дисперсності матеріалу електричний опір також підвищується, оскільки домінуючим фактором стає контактний опір між окремими графітовими зернами.

У роботі [16] також визначено ефективний переріз поглинання повільних нейтронів для незбагаченої графітової спілі з характерним розміром частинок близько 300 мкм, який склав  $0,115 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup>/атом. Показано, що наявність мінеральних і металевих домішок у графітовій фазі зумовлює зростання цього параметра, тоді як для високочистого графіту переріз поглинання повільних нейтронів зменшується до рівня приблизно  $10^{-24}$  см<sup>2</sup>/атом, що підтверджує принципову роль чистоти матеріалу у формуванні його нейтронно-фізичних характеристик.

Доменний графіт, як випливає з узагальнення результатів численних досліджень [15, 16, 30–32], характеризується надзвичайно високою хімічною інертністю відносно більшості елементів і сполук: він практично не взаємодіє з концентрованими кислотами навіть за температури кипіння та не розчиняється у розплавах лугів. Його хімічна активність реалізується лише в обмеженому колі реакцій, а саме в процесах окиснення, утворення карбідів та формування інтеркаляційних (шаруватих) сполук.

Механічні та теплофізичні характеристики сипучих дисперсних матеріалів, до яких належать і залізграфітові відходи, у вирішальній мірі визначаються структурними параметрами шару, зокрема його пористістю або щільністю укладання  $\epsilon$ . Саме з пористістю тісно корелюють такі критично важливі експлуатаційні властивості, як газо- і рідинопроникність, теплопровідність, термічна стабільність та опір термомеханічним навантаженням. Зазначені характеристики, у свою чергу, функціонально пов'язані з насипною густиною матеріалу  $\gamma_n$  та його об'ємною масою, що визначають умови тепломасообміну і кінетику фізико-хімічних перетворень у процесах високотемпературної обробки.



Таблиця 1.4

## Дисперсний склад залізографітових відходів відділень десульфурації і міксерного відділення

| Розмір частинок, мм      | Кількість фракцій, % |       |       |       |       |       | Середня величина |
|--------------------------|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------|
|                          | номер проби          |       |       |       |       |       |                  |
|                          | 7                    | 8     | 11    | 26    | 30    |       |                  |
| 1                        | 2                    | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |                  |
| міксерне відділення      |                      |       |       |       |       |       |                  |
| +16                      | сліди                | сліди | сліди | сліди | сліди | сліди |                  |
| -16+1                    | 0,2                  | 0,2   | 1,8   | 0,2   | следа | 0,5   |                  |
| -1+0,63                  | 1,1                  | 0,8   | 1,1   | 1,2   | 0,1   | 0,9   |                  |
| -0,63+0,4                | 3,3                  | 2,6   | 2,1   | 3,9   | 0,7   | 2,5   |                  |
| -0,4+0,315               | 3,2                  | 2,6   | 2,3   | 4,0   | 1,1   | 2,6   |                  |
| -0,315+0,2               | 10,7                 | 8,4   | 8,4   | 11,5  | 5,2   | 8,8   |                  |
| -0,2+0,16                | 6,4                  | 5,3   | 5,9   | 6,0   | 4,9   | 5,7   |                  |
| -0,16+0,1                | 9,7                  | 7,6   | 8,9   | 8,3   | 11,9  | 9,3   |                  |
| -0,1+0,063               | 15,8                 | 9,2   | 12,0  | 11,2  | 16,2  | 12,5  |                  |
| -0,063+0,05              | 7,2                  | 5,6   | 5,4   | 5,3   | 8,2   | 6,3   |                  |
| -0,05                    | 44,4                 | 57,7  | 52,1  | 48,6  | 51,7  | 50,9  |                  |
| Відділення десульфурації |                      |       |       |       |       |       |                  |
| +16                      | сліди                | сліди | 0,1   | сліди | 0,1   | сліди |                  |
| -16+1                    | 0,2                  | 1,9   | 0,1   | 0,1   | 0,3   | 0,5   |                  |
| -1+0,63                  | 0,3                  | 0,7   | 1,1   | 0,1   | 0,5   | 0,5   |                  |
| -0,63+0,4                | 1,9                  | 2,3   | 0,8   | 0,6   | 0,6   | 1,2   |                  |
| -0,4+0,315               | 2,6                  | 3,4   | 1,4   | 1,3   | 2,1   | 2,2   |                  |
| -0,315+0,2               | 13,1                 | 11,8  | 3,4   | 6,5   | 10,9  | 9,1   |                  |
| 1                        | 2                    | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |                  |
| -0,2+0,16                | 8,8                  | 8,5   | 4,9   | 6,3   | 9,2   | 7,5   |                  |
| -0,16+0,1                | 12,0                 | 11,6  | 11,2  | 12,9  | 15,5  | 12,7  |                  |
| 0,1+0,063                | 17,0                 | 17,7  | 17,1  | 20,8  | 20,9  | 18,8  |                  |
| -0,063                   | 7,3                  | 7,2   | 6,8   | 6,8   | 7,9   | 7,2   |                  |
| -0,05                    | 36,7                 | 34,9  | 53,4  | 44,6  | 32,0  | 40,3  |                  |

Електрофізичні, теплофізичні та інші функціонально-активні характеристики залізографітових відходів є результатом складної інтеграції кількісного та якісного складу їх компонентної матриці, яка включає фазові конституенти графіту, металевого заліза та шлакових включень. Доменний графіт, що виступає провідниковою фазою даного матеріалу, демонструє електропровідність, котра являє собою комплексну функцію морфометричних, структурних та хімічних параметрів. Зокрема, питомий

електричний опір графітової фази обернено пропорційний середньому лінійному розміру зерен: збільшення характеристичного діаметра частинок веде до зменшення електричного опору за рахунок більш ефективного контакту між провідними структурами. Додатково, електропровідність істотно корелює з величиною прикладеного зовнішнього або внутрішнього механічного тиску: підвищення компресії призводить до зростання площі контактів між зернами, що сприяє збільшенню провідності. Важливим детермінантом також є зольність графіту, оскільки зростання масової частки непровідних домішок прямо пропорційно модифікує електрофізичні характеристики системи, зумовлюючи локальне збільшення опору на міжфазних контактах (див. табл. 1.5) [16]. У сукупності ці фактори формують мультифакторну залежність електропровідності залізграфітових відходів від їх морфологічних, структурних і хімічних параметрів, що має ключове значення для прогнозування поведінки даних матеріалів у високотемпературних технологічних процесах та при використанні у функціональних композиційних системах.

Таблиця 1.5

Електроопір доменного графіту ( $t = 18-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

| Величина фракції,<br>меш. | Зольність, % | Опір, Ом | Питомий<br>опір, Ом $\text{мм}^2/\text{м}$ |
|---------------------------|--------------|----------|--|
| -40+50                    | 5,9          | 0,058    | 46,4                                       |
| -12+20                    | 17,2         | 0,082    | 65,6                                       |
| -20+30                    | 17,4         | 0,162    | 130  |
| -40+50                    | 18,6         | 0,322    | 258  |
| -50+70                    | 22,0         | 0,422    | 338  |
| -70+100                   | 27,9         | 0,522    | 418  |
| -100+140                  | 34,4         | 1,022    | 817  |
| -140+200                  | 49,8         | 1,672    | 1337                                       |

Насипна густина та поровий простір шару графітової спілі, кількісні значення яких наведено в табл. 1.6 [16], виявляють чітко виражену дисперсно-структурну зумовленість. Зокрема, редукція характерного розміру частинок супроводжується монотонним зростанням об'ємної маси сформованого

зернистого середовища та синхронним зниженням його загальної пористості. Зазначена закономірність інтерпретується як наслідок інтенсифікації процесів геометричного ущільнення пакування, обумовлених підвищеною здатністю дрібнодисперсних фракцій до ефективного заповнення міжзернових пустот і мінімізації сумарного об'єму макро- та мезопор у структурі шару.

Таблиця 1.6

Пористість шару в залежності від крупності доменного графіту

| Дисперсність, мкм | $\gamma_n$ , кг/м <sup>3</sup> | $\gamma$ , кг/см <sup>3</sup> | $\varepsilon$ |
|-------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------|
| 96                | 434                            | -                             | -             |
| 154               | 316                            | 2,30                          | 0,863         |
| 220               | 287                            | 2,16                          | 0,867         |
| 580               | 222                            | 2,14                          | 0,897         |

Здатність доменного графіту до змочування рідинами була предметом спеціальних експериментальних досліджень, результати яких наведено у працях [16, 30]. Встановлено, що графітова спіль, представлена у вигляді ізольованих плоскопаралельних лускоподібних частинок, практично не проявляє афінності до водної фази: окремі чешуйки не зазнають змочування та внаслідок дії виштовхувальної сили швидко мігрують до поверхні рідини. Аналогічний ефект фіксується при локальному нанесенні краплі води як на індивідуальну графітову пелюстку, так і на насипний шар графітного порошку, що проявляється у формуванні стійкої гідрофобної плівки на межі поділу фаз «тверде тіло – рідина».

Таким чином, поверхня частинок графітової спілі за своєю фізико-хімічною природою є енергетично малозмочуваною та характеризується вираженими гідрофобними властивостями, що зумовлює відсутність змочування водою з коефіцієнтом поверхневого натягу 0,072 Н/м. Водночас рідини з пониженим значенням поверхневого натягу, зокрема ацетон, нижчі спирти та інші органічні розчинники, демонструють високу змочувальну здатність щодо графітового пилю, що пояснюється більш сприятливими термодинамічними умовами міжфазної взаємодії.

Оцінювання магнітних характеристик порошкоподібних матеріалів, відповідно до загальноприйнятої методології, здійснюється за величиною питомої намагніченості насичення  $\sigma_s$ , яка враховує ефективну (уявну) густину дисперсного середовища [33–36 та ін.]. У роботі [11] показано, що при магнітній сепарації пилу установок десульфурації частка магнітної фракції досягає 98 %, що інтерпретується наявністю на поверхні частинок суцільних або фрагментованих оболонок, збагачених оксидами заліза, а також присутністю оксидних фаз у складі зростків.

З огляду на те, що залізографітові відходи за своєю природою є багатофазними композиційними системами, їх магнітні властивості формуються переважно за рахунок ферумвмісних оксидних компонентів, локалізованих у матриці вуглецевої фази. У спеціалізованій літературі [37–41 та ін.] накопичено значний масив даних щодо магнітних характеристик залізвмісних руд, окремих мінеральних фаз та продуктів їх збагачення. Згідно з усталеною класифікацією [38], усі оксиди заліза, присутні у складі залізографітових відходів, доцільно розподіляти на дві групи – сильномагнітні та слабомагнітні.

Найвищі значення магнітної сприйнятливості у системі Fe–O характерні для магнетиту та маггеміту. Магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), так само як і маггеміт ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), кристалізується за типом інверсійної шпінелі з дефектністю кристалічної ґратки, що відповідає приблизно 1/9 вакантних позицій у підґратці іонів заліза; при цьому для маггеміту характерна переважна локалізація вакансій в октаедричних вузлах структури.

Вюстит ( $\text{FeO}$ ) за звичайних умов належить до слабомагнітних антиферомагнітних сполук, однак відомий його структурний різновид – іоцит, який за незмінного хімічного складу зберігає ґратку металічного заліза та проявляє значно вищі магнітні характеристики [38]. Найменшу магнітну активність серед залізооксидних фаз демонструє гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), що є парамагнітним матеріалом з ромбодричною кристалічною структурою.

Дослідження магнітних параметрів дисперсних залізграфітових відходів, виконані авторами [29], засвідчили наявність чіткої кореляції між величиною питомої намагніченості насичення та гранулометричним складом матеріалу: зі зменшенням середнього розміру частинок спостерігається зростання  $\sigma_s$ , що може бути пов'язано з підвищенням питомої частки магнітно-активних фаз та розвитком поверхневих ефектів.

Серед компонентів, які формують склад залізграфітових відходів (вуглець, залишкове металічне залізо, вюстит, гематит, магнетит), домінувальний внесок у сумарний рівень магнітних властивостей забезпечує саме магнетит, для якого характерне значення питомої намагніченості насичення становить близько  $92 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ . Хоча металічне залізо характеризується істотно вищим магнітним потенціалом (для фериту  $\sigma_s \approx 210 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ ) [37], його вплив на інтегральну магнітну відповідь композиційного матеріалу є обмеженим через незначну концентрацію даної фази у загальній масі відходів.

### 1.3. Сучасні та перспективні технологічні напрями промислового використання залізграфітових відходів

Упродовж тривалого історичного періоду домінуючою парадигмою у сфері утилізації відходів металургійного комплексу залишалася концепція селективного вилучення лише одного цільового компонента — переважно графіту або заліза в тій чи іншій фазово-структурній формі, тоді як решта багатокomпонентної матриці трактувалася як технологічно інертний баласт і підлягала складуванню у відвалах, що фактично призводило до вторинного формування техногенних накопичувачів.

На початкових стадіях переробки відходів, що містять одночасно вуглецеву та ферумвмісну складові, здійснюється попередня дезінтеграція та фракціонування вихідного матеріалу з метою подальшої екстракції графіту за одним із усталених технологічних маршрутів, а саме: отримання товарних

марок графіту, виробництво мастильних і обмазувальних композицій на його основі, а також синтез графітомістких функціональних добавок для різних галузей промисловості [42–44].

Висока флотаційна активність графітового пилу зумовлена природною гідрофобністю лускоподібних частинок графіту, що забезпечує ефективне збагачення вже на ранніх стадіях процесу [14–16, 27]. Після декількох послідовних циклів флотації масова частка вуглецю у концентраті досягає 80–85 %. Для інтенсифікації вилучення тонкодисперсних графітних фракцій запропоновано застосовувати попередню сепарацію пилу [45]. Отриману графітомістку фракцію додатково подрібнюють, переводять у водну суспензію з концентрацією твердих частинок 12–17 %, обробляють вуглеводневими реагентами (гасом) та піддають сушінню, внаслідок чого вміст графіту в осаді перевищує 97 %. Водночас така моноцільова технологічна стратегія не забезпечує повної утилізації відходів, оскільки залізовмісна частина матеріалу продовжує спрямовуватися у відвали, трансформуючись у нове джерело техногенного навантаження.

Згідно з узагальненнями, наведеними в роботі [11], виділяють два принципово різні підходи до переробки графітомісткого пилу. Перший орієнтований на підприємства з надзвичайно високою концентрацією графіту (60–90 %), де економічно доцільним вважається організація повного циклу отримання товарного графіту безпосередньо на місці утворення відходів із використанням стандартних схем подрібнення та флотаційного збагачення. Продукт такого походження за своїми якісними показниками відповідає чинним державним стандартам для промислових марок графіту і може бути повторно залучений у внутрішньовиробничі технологічні процеси.

Другий варіант передбачає локальне збагачення графітомісткого пилу з подальшим транспортуванням концентрату на спеціалізовані підприємства з глибокої переробки графітової сировини. На першому етапі матеріал піддають грохоченню; надрешітну фракцію, збагачену графітом, змішують із

промивною рідиною — водним розчином хлороводневої кислоти з додаванням поверхнево-активної речовини. Після інтенсивного перемішування та фільтрування концентрат промивають, сушать і спрямовують на подальше збагачення та хімічну доочистку. Залежно від кінцевого вмісту вуглецю продукт класифікується як ливарний, елементний або акумуляторний графіт. Підрешітна фракція, як правило, залишається незатребуваною і депонується у відвалах.

Отже, навіть за умови реалізації зазначених технологічних схем залишається значна частка матеріалу, яка не залучається у вторинний ресурсний обіг. Разом із тим у роботі [6] показано, що тонкодисперсна фракція залізграфітових відходів з розміром частинок менше 0,16 мм може використовуватися як так званий «магнітний графіт», що характеризується комплексом специфічних електрофізичних властивостей, тоді як крупніша фракція ( $>0,16$  мм) є придатною, зокрема, для формування основи протипригарних ливарних покриттів.

За даними [11], графітова складова пилу, що утворюється у відділеннях десульфурації чавуну, може бути використана як компонент теплоізоляційних сумішей, призначених для зменшення тепловтрат з поверхні дзеркала металу під час розливання спокійних марок сталі. Окремі дослідження [46, 47] також підтверджують доцільність застосування графіту, виділеного з дисперсних залізграфітових відходів, у ролі наповнювача протипригарних та захисних покриттів для ливарних форм і виливниць. Додатково встановлено перспективність використання такого графітового пилу у виробництві електродів, електротехнічних виробів та в ядерно-енергетичних технологіях [12].

Поряд із напрямками, орієнтованими виключно на вилучення вуглецевої фази, активно розробляються альтернативні стратегії утилізації, спрямовані на повернення тонкодисперсних залізовмісних компонентів у металургійний переділ. Зокрема, в Японії запропоновано технологію брикетування

пилоподібних відходів чорної металургії з додаванням 10–40 % вуглецевмісного матеріалу техногенного походження [8]. Отримані брикети піддають відновлювальному випалу в обертових або шахтних печах і використовують як вторинну сировину для виробництва чавуну та сталі.

У вітчизняній практиці брикетування здійснюють із сумішей аглодоменних, конвертерних та сталеплавильних шламів із введенням золи коксика, вугілля, лігніну, рідкого скла та вапна [48, 49]. У результаті рідкофазного відновлення формується чавун із підвищеним вмістом вуглецю (4,0–4,7 %), що зумовлює необхідність його подальшої переробки у мартенівських агрегатах [50]. Аналогічні експерименти з відновлення брикетованих відходів у обертових трубчастих печах проведені в Німеччині [9], де технологія отримання губчастого заліза була визнана економічно доцільною.

Крім того, відомі промислові та напівпромислові схеми прямого вуглецевотермічного відновлення заліза з рудних матеріалів та металургійних відходів у шарі за принципом агломераційного процесу в печах з рухомим, у тому числі кільцевим, подом [51–54].

Низкою авторів показано, що використання дисперсних залізграфітових відходів як сировини для виробництва окатишів та агломерату є технологічно перспективним [7]. Однак практична реалізація цього напряму ускладнюється істотною варіабельністю хімічного та гранулометричного складу відходів, що зумовлює необхідність їх попереднього розділення на фракції з наступним дозуванням і контрольованим змішуванням при формуванні аглошихти [55, 56].

На відміну від традиційної селективної моделі утилізації, сучасна науково-технологічна концепція передбачає комплексну переробку залізграфітових відходів з максимально повним залученням усіх структурних компонентів у вторинний ресурсний цикл [57, 58]. Такий підхід виявляється ефективним не лише з позицій ресурсозбереження, але й з огляду на економічну доцільність та екологічну безпеку.

Одним із інноваційних напрямів є синтез на основі залізографітових відходів магнітних композиційних матеріалів, що проявляють радіоекрануючі та радіопоглинаючі властивості у широкому частотному діапазоні, включно з надвисокочастотним. Актуальність цього напрямку істотно зростає у зв'язку з експоненційним збільшенням кількості радіоелектронних пристроїв і телекомунікаційних систем. Практична реалізація таких технологій дозволяє, з одного боку, замінити дефіцитні та дорогі магнітні метали (нікель, кобальт тощо) дешевими техногенними матеріалами, а з іншого — створити ефективні засоби захисту від електромагнітного випромінювання НВЧ-діапазону [6, 43, 44].

Наявність виражених магнітних властивостей у дисперсних залізографітових відходах зумовлює можливість їх використання як вихідної сировини для одержання магнітних порошків. На підставі експериментальних досліджень [43] запропоновано технологію отримання двох марок магнітного графіту (МГ-I та МГ-II) шляхом механічної активації вихідного матеріалу. Обидві марки характеризуються близьким гранулометричним складом, однак істотно різняться за вмістом вуглецю та оксидів заліза, що відображає різну фазово-генетичну природу вихідної сировини. Разом із тим рівень їх магнітних характеристик залишається недостатнім для широкого практичного застосування, у зв'язку з чим обґрунтовано два принципові підходи до їх інтенсифікації — магнетизувальний випал та відновна термообробка. Аналіз науково-технічних і патентних джерел свідчить, що зазначені технічні рішення досі не були впроваджені у промислову практику.

1.4. Формулювання наукової мети, постановка дослідницьких завдань та обґрунтування концепції роботи

Метою даного дослідження є формування цілісних теоретико-методологічних засад, проведення систематичних експериментальних досліджень, а також розроблення науково обґрунтованої високотемпературної технологічної платформи переробки дисперсних залізографітових техногенних матеріалів з подальшим трансформуванням їх у функціонально новий товарний продукт — магнітний графіт.

Для досягнення зазначеної мети у роботі передбачається розв'язання сукупності взаємопов'язаних науково-технічних завдань, зокрема:

- здійснити комплексну структурно-морфологічну та матеріалознавчу ідентифікацію дисперсних залізографітових відходів міксерного та десульфураційного відділень шляхом дослідження їх мікроструктури, гранулометричного розподілу, фазового та елементного складу, а також електрофізичних і технологічно релевантних властивостей;
- встановити кінетичні закономірності перебігу процесів магнетизувальної та відновної термообробки зазначених матеріалів з одержанням аналітичних залежностей, що кількісно описують динаміку трансформації їх фазового складу та магнітних характеристик;
- дослідити особливості та швидкісні параметри відновлення залізографітових композицій у широкому діапазоні гідродинамічних режимів переміщення твердої фази, з урахуванням впливу умов тепло- та масообміну;
- розробити формалізований математико-фізичний опис досліджуваних високотемпературних процесів, придатний для прогнозування параметрів кінцевого продукту та оптимізації технологічних режимів;
- спроектувати дослідно-промислову технологічну схему і відповідний комплекс теплотехнічного та допоміжного обладнання для реалізації процесу високотемпературної переробки дисперсних залізографітових відходів з метою одержання магнітного графіту та сформулювати

науково обґрунтовані рекомендації щодо її практичного впровадження у виробничих умовах.

## Розділ 2.

Об'єкти дослідження, експериментальна база та методологічне забезпечення дослідницьких робіт

2.1. Характеристика вихідної сировинної бази та підготовка дослідних зразків

У межах виконання дослідження здійснено систематичний експериментально-аналітичний аналіз дисперсних залізогографітових відходів, сформованих у міксерному відділенні та відділенні десульфурзації киснево-конвертерного цеху металургійного комбінату «Азовсталь», а також

проведено вибірккові дослідження аналогічних матеріалів міксерного відділення киснево-конвертерного цеху металургійного комбінату імені Ілліча. Формування репрезентативної вибірки забезпечувалося шляхом відбору точкових проб масою два кілограми з течок бункерів газоочисних установок упродовж шестимісячного періоду. Загальна кількість відібраних проб становила близько ста одиниць.

Кожну первинну пробу піддавали процедурі попереднього усереднення впродовж однієї години з використанням конусного змішувача. Для проведення подальших аналітичних і технологічних досліджень матеріал редукували методом квартування відповідно до вимог державного стандарту до отримання представницької лабораторної проби масою пів кілограма. Із кожної такої проби формували серію зразків, призначених для виконання повного комплексу фізико-хімічних, електрофізичних та технологічних вимірювань.

Хімічний аналіз на вміст вуглецю здійснювали методом автоматизованого кулонометричного титрування за зміною кислотності середовища із застосуванням експрес-аналізатора. Для цього відбирали три паралельні навіски масою по пів грама кожна. Визначення гранулометричного складу проводили на основі трьох проб по сто грамів.

Дослідження об'ємного питомого електричного опору здійснювали методом реєстрації падіння електричної напруги на ділянці стовпчика вуглецевого матеріалу, сформованого в матриці між двома пуансонами під дією прикладеного механічного тиску за пропускання постійного електричного струму. Для цього готували три зразки масою від двох до трьох грамів кожен. Аналогічні серії проб використовували для визначення питомої намагніченості насичення.

З метою отримання достовірних кінетичних характеристик процесів, що перебігають при термічній обробці залізграфітових відходів у щільному нерухомому та щільному рухомому шарах, були синтезовані монодисперсні модельні системи складу «графіт – магнетит» та «графіт – вюстит». Фракціонування матеріалу здійснювали на установці для розсіву типу «Ротап». У разі необхідності до складу суміші додатково вводили високочистий графіт марки ДАК-один з масовою часткою вуглецю дев'яносто дев'ять і шість десятих відсотка у кількості двадцяти масових відсотків, що забезпечувало надлишок відновника.

Одержані композиції гомогенізували у лабораторному змішувачі типу «п'яна бочка» протягом двадцяти хвилин.

Зразки системи «графіт – магнетит» формували шляхом термічної обробки вихідного матеріалу в кварцовому реакторі при температурі шістсот п'ятдесят градусів Цельсія протягом двох з половиною годин в атмосфері, ізольованій від доступу кисню. Для отримання композиції «графіт – вюстит» термообробку здійснювали при температурі вісімсот двадцять градусів Цельсія упродовж півтори години.

Згідно з результатами хімічного аналізу складу синтезованих дисперсних матеріалів:

зразок системи «магнетит – вуглець»:

загальний вміст заліза – сорок вісім відсотків;

масова частка оксиду заліза(три) – сорок п'ять і дві десятих відсотка;

масова частка оксиду заліза(два) – двадцять і три десятих відсотка;

вміст вуглецю – двадцять дев'ять і п'ять десятих відсотка;

еквівалентний вміст магнетиту – шістдесят п'ять і п'ять десятих відсотка;

домішки – близько п'яти відсотків.

зразок системи «вюстит – вуглець»:

загальний вміст заліза – сорок дев'ять цілих і шістдесят дві сотих відсотка;

масова частка оксидів заліза у формі вюститу – шістдесят три і вісім десятих відсотка;

вміст вуглецю – тридцять одна і дві десятих відсотка;

домішки – близько п'яти відсотків.

## 2.2. Метод пробних термічних загартувань як інструмент аналізу фазових перетворень

На ініціальній стадії системного аналізу фізико-хімічних і технологічно релевантних закономірностей, що детермінують перебіг високотемпературної трансформації дисперсних залізграфітових техногенних матеріалів, як базову експериментально-діагностичну процедуру було імплементовано метод так званих «пробних закалок», концептуально орієнтований на дискретну фіксацію квазістаціонарних станів багатофазної системи в окремі часові моменти її еволюції.

Термічну обробку здійснювали в реакторі з високочистого кварцу в умовах жорстко контрольованої відсутності окиснювального потенціалу газової фази, причому з метою мінімізації паразитного газового об'єму, стабілізації температурного профілю вздовж реакційного каналу та зниження впливу крайових ефектів на локальну швидкість гетерогенних реакцій верхню частину реактора попередньо заповнювали фракціонованою алундовою крихтою з високою термічною інерційністю та хімічною інертністю.

Після дозованого завантаження дисперсного матеріалу реакційну систему герметизували, інтегрували в робочий простір електричної печі, попередньо

стабілізованої на заданому температурному рівні, і витримували впродовж регламентованого інтервалу часу, тоді як газоподібні продукти, що генерувалися внаслідок протікання сукупності карботермічних та фазових перетворень, безперервно відводилися через гідрозатвор, який виконував функцію бар'єра для зворотної дифузії атмосферних компонентів у реакційний об'єм.

По завершенні кожного експериментального циклу реактор піддавали прискореному вилученню з високотемпературної зони з наступним інтенсивним гартуванням у водному середовищі, що забезпечувало практично миттєву кінетичну «заморозку» структурно-фазового стану твердої фази, релевантного конкретному часовому зрізу процесу, та створювало передумови для коректної екстраполяції отриманих результатів на безперервний режим термообробки.

Зазначена експериментальна стратегія забезпечувала можливість кількісної оцінки ступеня завершеності протікання реакцій за параметрами твердофазного залишку, реконструкції траєкторій еволюції його фазового та хімічного складу, ідентифікації кореляцій між інтенсивністю газовиділення та швидкісними характеристиками гетерогенних перетворень, а також емпіричного визначення характерних часових меж досягнення станів, близьких до термодинамічної рівноваги або квазістаціонарної стабілізації системи, що, у сукупності, формувало методологічну основу для подальшого побудування кінетичних моделей процесу.

Матеріали, одержані шляхом такої дискретної фіксації проміжних станів, залучалися до багаторівневої програми структурно-аналітичної верифікації, яка охоплювала оптичну мікроскопію для первинної оцінки морфології та текстурних особливостей частинок, растрову електронну мікроскопію у поєднанні з локальним рентгеноспектральним аналізом з метою картування просторового розподілу елементів та фаз, а також просвічуючу електронну мікроскопію для дослідження субмікронних і нанорозмірних структурних

неоднорідностей. Паралельно з цим зазначені зразки використовувалися як вихідний матеріал для визначення їх інтегральних магнітних характеристик і вимірювання питомого електричного опору як функції структурно-фазового стану та історії термічної обробки.

### 2.3. Методичні засади диференційно-термічного аналізу багатокomпонентних дисперсних систем

З метою ідентифікації температурних інтервалів та критичних точок фазових перетворень, притаманних досліджуваним дисперсним залізографітовим системам, було застосовано метод диференційно-термічного аналізу, який розглядається як один із найбільш інформативних інструментів для реєстрації ентальпійно зумовлених ефектів, асоційованих із перебудовою кристалічної ґратки, хімічною взаємодією компонентів та протіканням твердофазних реакцій у неізотермічних умовах.

Експериментальні дослідження здійснювали на спеціалізованому лабораторному комплексі, конструктивна схема якого включала електричну піч з інтегрованим термостатованим блоком та дві ідентичні за геометрією і теплофізичними характеристиками кварцові реакційні комірки, одна з яких містила еталонний матеріал, тоді як інша – досліджуваний зразок. Як інертний температурний репер використовували високодисперсний графіт з масовою часткою домішок, що не перевищувала кількох десятих відсотка, синтезований шляхом попередньої переробки аналогічних залізографітових відходів, що забезпечувало максимальну близькість теплофізичних параметрів еталона і об'єкта дослідження.

До початку основної серії експериментів було виконано багатостадійне калібрування вимірювального тракту установки, у межах якого обидві реакційні комірки заповнювали ідентичним еталонним матеріалом, після чого в усьому досліджуваному температурному діапазоні шляхом регулювання баластних електричних опорів досягали практично нульового сигналу на виході диференційних гальванометричних каналів, що свідчило про

компенсацію систематичних теплових асиметрій і забезпечувало коректність подальших порівняльних вимірювань.

Електричну піч під'єднували до програмно-керованого блока живлення, який дозволяв реалізувати стабільний лінійний режим нагрівання з наперед заданою швидкістю зростання температури як для еталонного, так і для досліджуваного матеріалу. Абсолютне значення температури в реакційній зоні контролювали за допомогою термопари, жорстко зафіксованої в масиві термоблоку, тоді як різницю температур між еталоном і зразком реєстрували диференціальною платинородієвою термопарою, сигнал з якої безперервно перетворювався у відповідні термограми.

Паралельно з реєстрацією диференційно-термічних кривих здійснювали візуальний і приладовий моніторинг наявності та інтенсивності газовиділення з реактора в процесі нагрівання, що дозволяло корелювати енто- та екзотермічні ефекти з перебігом реакцій дегазації, відновлення та структурної перебудови твердої фази, а також уточнювати механізми фазоутворення у багатокомпонентній залізовуглецевій системі.

2.4. Методики волюодинамічного та газохроматографічного аналізу продуктів високотемпературної взаємодії

У рамках дослідження кінетики високотемпературної термообробки дисперсних залізографітових відходів (ЗГВ) кількісно визначали обсяг і склад газової фази, що формувалася під час видалення кисню з матеріалу, із застосуванням комплексної методики, яка інтегрувала волюодинамічний та газовий аналізи в єдину експериментальну процедуру. Основним елементом експериментальної установки слугувала електропіч марки СУОЛ 0,25.1.1/12 М-МЗ, оснащена термоблоком, контроль температури здійснювався у двох критичних точках — безпосередньо біля термоблоку та в центральній зоні досліджуваного зразка — за допомогою платинородієвих термопар типу ХА та потенціометра КСП-4.

У термоблок поміщали реактор із зразком, виготовлений з нержавіючої сталі діаметром 4 мм. Металева конструкція реактора дозволяла суттєво скоротити час досягнення заданого температурного режиму, при цьому внутрішня поверхня реактора була попередньо науглецьована шляхом термообробки із заповненням графітовим матеріалом і продувкою природним газом, що мінімізувало каталізуючий вплив металу на хімізм процесу. У вільному об'ємі реактора розташовувалися два капіляри для відводу газів і продувки, а також термопара діаметром 0,2 мм у захисному чохлі. Капіляри і термопару виводили на поверхню через герметизовану кришку, що фіксувалася за допомогою накидної гайки з ущільненням алюмінієвою шайбою та додатковим ущільненням вогнетривкою замазкою. Для зменшення холостого об'єму реактора його вільну зону заповнювали меленим плавленим кварцом, при цьому визначали волюмограму «порожнього» реактора для корекції експериментальних даних.

Попередньо висушену пробу досліджуваного матеріалу завантажували у реактор об'ємом приблизно 0,7 мл. Реактор герметизували, підключали до установки та проводили продування аргоном високої чистоти протягом двох годин при температурі 110–120 °С зі швидкістю 30–40 мл/хв. Після стабілізації витрати газу виводили на робочий режим газовий хроматограф та блок волюмодинамічного аналізу. Далі реактор із зразком відключали від лінії аргону та розміщували в термоблоці печі, одночасно активуючи пересув стрічки потенціометра для реєстрації об'ємних сигналів.

Температурний контроль здійснювався безперервно як у термоблоці, так і всередині зразка, при цьому періодично проводився аналіз складу газів, що виділялися, а також моніторинг функціонування блоку волюмодинамічного аналізу. Після завершення експерименту реактор швидко охолоджували у водно-крижаній суміші, розбирали та вилучали зразок для подальшого фізико-хімічного аналізу.

Газовий аналіз проводили за допомогою хроматографа ЛХМ-80, підбраного таким чином, щоб тривалість одного аналізу не перевищувала 4 хвилини, з можливістю калібрування по оксидах вуглецю ( $\text{CO}$  і  $\text{CO}_2$ ). Параметри роботи хроматографа включали колонку довжиною 2 м та діаметром 4 мм, заповнену активованим вугіллям певної фракції, колонку нагрівали до  $110^\circ\text{C}$ , детектор катарометричного типу підтримували при  $20^\circ\text{C}$  і струмі 70 мА, як газ-носіє застосовували аргон з витратою 40 мл/хв. Автоматична обробка хроматограм виконувалася за допомогою цифрового інтегратора.

Принцип волюмодинамічного аналізу ґрунтувався на реєстрації об'єму кожної бульбашки газу, що барботувала через рідину, при постійній висоті рідини над зрізом капіляра. Фіксація появи кожної бульбашки дозволяла побудувати точну картину динаміки газовиділення в будь-який момент часу. Сигнал з акустичного датчика, гідролізованого тонкою гумовою оболонкою, надходив на підсилювач та стрічку потенціометра, де робилася відмітка початку експерименту та реєструвалася кількість бульбашок у різні проміжки часу. Вихідні об'єми газу коригувалися з урахуванням вологості та обчислювалися в перерахунку на одиницю маси зразка, що дозволяло отримати питомі характеристики газовиділення та побудувати диференційні криві залежності об'єму виділеного газу від часу.

Для аналізу кінетики видалення кисню обробку даних здійснювали з точки зору молярного балансу кисню. Початковий вміст кисню у зразку визначали на основі хімічного складу оксидної фази досліджуваного матеріалу. На основі питомого газовиділення та об'ємної частки оксидів вуглецю в газовій фазі розраховували кількість молів кисню, що вилучався з зразка в одиницю часу. На підставі отриманих експериментальних даних будували залежності швидкості видалення кисню від часу, інтегрували їх для побудови кривих сумарного видалення кисню та визначали динаміку ступеня відновлення оксидів у процесі термічної обробки.

У ході експериментів фіксували температури реактора та зразка, склад газової фази з інтервалом 4–5 хвилин та обсяг виділених газів з частотою 0,5–1 хвилини. На основі цих даних здійснювали розрахунки кінетичних параметрів процесів магнетизованого випалу та карботермічного самовідновлення дисперсних ЗГВ з використанням програмно-обчислювальних комплексів.

## 2.5. Методологія дослідження магнітних характеристик дисперсних залізграфітових відходів у стаціонарному магнітному полі

Хімічно-аналітичні методи, застосовані під час дослідження залізграфітовмісних відходів (ЗГВ), забезпечували кількісну ідентифікацію виключно вюститу та гематиту, не дозволяючи безпосередньо диференціювати внесок інших оксидних фаз. Водночас, згідно з усталеними уявленнями фізики магнітних явищ у системах оксидів заліза, серед усього спектра сполук Fe–O, присутніх у складі ЗГВ, лише магнетит характеризується наявністю виражених феримагнітних властивостей, що зумовлює принципову можливість його селективної реєстрації магнітними методами. Таким чином, інтеграція результатів класичного хімічного аналізу з даними магнітометричних вимірювань дала змогу сформулювати вичерпне уявлення про фазово-мінералогічну структуру досліджуваних матеріалів.

Із сукупності відомих магнітних параметрів для кількісного опису стану ЗГВ було обрано структурно-чутливу характеристику — питому намагніченість насичення, яка є інформативним індикатором для дисперсних магнітних систем і широко застосовується у фізико-хімічних дослідженнях порошкоподібних матеріалів.

Експериментальні визначення здійснювалися з використанням пермеаметра сильних полів у складі балістичної установки типу БУ-3, оснащеної спеціалізованим вимірювальним модулем. Конструктивно вимірювальний вузол містив циліндричну кювету з немагнітного матеріалу, призначену для розміщення порошкової проби, яка з обох торців

герметизувалася гвинтовими полюсними наконечниками, сформованими з магнітної шайби та вставки з низьковуглецевої сталі. Реєстрація магнітних характеристик здійснювалася за допомогою індукційного датчика намагніченості.

Останній складався з вимірювальної котушки, жорстко намотаної безпосередньо на стінки контейнера, та компенсуючої котушки, розміщеної на пружному каркасі й орієнтованої зустрічно відносно першої. Електричні виводи котушок з'єднувалися біфілярною схемою з мікровеберметром типу Ф-191, що забезпечувало підвищену чутливість до змін магнітного потоку.

Намагнічування зразка, зафіксованого всередині контейнера, реалізовувалося в замкненому магнітному колі пермеаметра шляхом подачі на його намагнічувальні обмотки випрямленого струму силою до 12 А при напрузі до 110 В, що дозволяло формувати в зоні розташування проби магнітне поле напруженістю до  $1,2 \cdot 10^6$  А/м.

Підготовка контейнера передбачала повне відгвинчування одного полюсного наконечника та часткове ослаблення іншого, після чого всередину кювети засипалася навішена кількість порошку, розрахована з урахуванням насипної густини матеріалу та геометричного об'єму вимірювальної камери, який становив  $1,11 \text{ см}^3$ . Подальше загвинчування наконечників забезпечувало ущільнення проби до регламентованого значення, а фактичний об'єм порошкового стовпчика уточнювали шляхом контролю відстані між внутрішніми торцевими поверхнями полюсів.

Підготовлений контейнер фіксувався між полюсами пермеаметра, після чого перед кожною серією вимірювань виконувалася процедура магнітної підготовки, яка полягала у багаторазовій комутації струму при фіксованій напруженості поля з метою формування стабілізованої петлі гістерезису, вершина якої відповідала точці вимірювання.

У процесі експерименту намагнічувальний струм послідовно змінювали дискретними зростаючими значеннями. За максимальним значенням магнітного потоку, зафіксованим мікrobeберметром, визначали намагніченість насичення зразка як відношення цього потоку до добутку площі поперечного перерізу вимірювальної котушки та кількості її витків.

На основі отриманої величини намагніченості насичення обчислювали питому намагніченість насичення шляхом ділення її на об'ємну густину порошкового матеріалу.

Кожному експериментально встановленому значенню питомої намагніченості відповідала певна напруженість зовнішнього магнітного поля, яку визначали за показами вимірювальної котушки поля з урахуванням її калібрувальної сталості, що дорівнювала добутку ефективної площі та числа витків котушки.

Після завершення серії вимірювань контейнер демонтували, пробу видаляли, а внутрішні поверхні очищали від залишкових частинок матеріалу.

Встановлено, що відносна похибка визначення питомої намагніченості насичення за описаною методикою не перевищує 1,33 %, що узгоджується з метрологічними характеристиками використаного мікrobeберметра Ф-191, для якого гранична допустима основна похибка становить  $\pm 1$  %.

Під час кількісної оцінки вмісту магнетиту в ЗГВ приймалося припущення про зв'язування двовалентного та тривалентного заліза в межах стехіометрії сполуки  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , яку умовно можна подати як комбінацію монооксиду та триоксиду заліза.

За цієї умови масову частку магнетиту визначали на основі питомої намагніченості насичення досліджуваних відходів з урахуванням внеску металевого заліза, а також відомих табличних значень питомої намагніченості насичення для чавуну та магнетиту. Розрахунок виконувався шляхом віднімання внеску металевого заліза з сумарного магнітного ефекту та

нормування отриманої величини на різницю між питомими намагніченостями магнетиту і чавуну.

Подальший розподіл обчисленої кількості магнетиту на еквівалентні частки оксидів FeO та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> здійснювали пропорційно їх молекулярним масам, а вміст вільного вюститу та гематиту визначали як різницю між результатами прямого хімічного аналізу та значеннями, отриманими магнітометричним шляхом.

Для кількісної характеристики ступеня фазового перетворення матеріалу за параметром питомої намагніченості насичення використовували безрозмірний показник, який обчислювали шляхом нормування різниці між поточним та вихідним значеннями питомої намагніченості на різницю між максимально можливою та вихідною питомими намагніченостями для матеріалу заданого хімічного складу.

2.6. Конструктивно-технологічні особливості установки та методика дослідження високотемпературних процесів у щільному рухомому шарі

Реалізація термічної обробки дисперсних залізовмісних матеріалів у реакторі з щільно упакованим рухомим шаром, який у квазібезперервному режимі транспортується крізь обмежену за протяжністю ізотермічну ділянку нагрівальної камери електропечі, з одного боку, забезпечує принципову можливість безпосередньої кореляції отриманих експериментальних результатів із даними, сформованими в рамках методу так званих «пробних закалок», а з іншого — створює методологічне підґрунтя для детального кількісного аналізу хімізму фазово-структурних перетворень, що перебігають за умов інтенсивного тепломасообміну, та водночас істотно зменшує масштабну та термодинамічну невідповідність між лабораторним експериментом і реальними умовами функціонування промислових агрегатів безперервної дії.

З метою практичної реалізації зазначених концептуальних положень було спроектовано й змонтовано спеціалізований лабораторний комплекс, центральним елементом якого слугувала електропіч вертикальної компоновки, у внутрішньому об'ємі якої коаксіально розміщувався кварцовий реактор трубчастого типу з подовженим активним каналом, загальна довжина якого приблизно вдвічі перевищувала висоту зони безпосереднього електричного нагрівання, що забезпечувало формування протяжних ділянок попереднього термічного кондиціонування матеріалу та післяреакційного охолодження за умов збереження осьової симетрії теплового поля.

У нижній частині реактора було інтегровано розвантажувальний модуль у вигляді тарілчастого живильника з регульованим електромеханічним приводом, геометричні параметри якого, зокрема величина кільцевого зазору між робочою поверхнею тарілки та торцевим зрізом реакційної трубки, підбиралися таким чином, щоб забезпечити стабільне, гідродинамічно рівномірне та безперервне вилучення термічно модифікованого матеріалу з реакційного простору з подальшим його транспортуванням у приймальний бункер без порушення цілісності щільного шару.

На зовнішній поверхні верхньої, винесеної за межі нагрівальної камери, ділянки реактора було нанесено систему метрологічно відкаліброваних маркерів, призначених для непрямого контролю середньої лінійної швидкості осьового переміщення твердофазного потоку крізь зону інтенсивного теплового впливу. У внутрішній об'ємі реактора через верхній патрубок вводилася рухома термопара, конструкція кріплення якої дозволяла здійснювати її поступальне переміщення вздовж усієї довжини реакційного каналу без порушення умов ущільнення та гідродинамічної стабільності шару.

Герметизація реакційного простору, а також мінімізація паразитних конвективних та дифузійних потоків газової фази в межах ізотермічної ділянки досягалися не шляхом використання додаткових механічних ущільнювальних елементів, а за рахунок формування суцільного стовпа

сипкого матеріалу як вище, так і нижче активної зони, який виконував функцію природного пористого затвора з контрольованими фільтраційними характеристиками.

Експлуатацію установки здійснювали в умовах квазістаціонарного режиму. На початковому етапі реактор повністю заповнювали вихідним матеріалом, після чого електрику поступово виводили на заздалегідь заданий температурний рівень. Після досягнення теплової стабілізації активували систему розвантаження, синхронізуючи її роботу з періодичним дозуванням нових порцій матеріалу у верхню частину реактора, що забезпечувало динамічну рівновагу між швидкістю надходження та швидкістю відведення твердої фази, а отже — сталість часу перебування частинок у зоні максимальних температур.

Матеріал, що зазнав термічної модифікації в умовах зазначеного режиму, піддавали подальшому магнітометричному аналізу відповідно до методології, викладеної у попередніх розділах, з метою кількісної оцінки фазового складу та ступеня перебігу редокс-перетворень у системі оксидів заліза.

Для забезпечення коректності інтерпретації кінетичних даних і точного визначення ефективного часу термічної експозиції кожної елементарної порції матеріалу попередньо здійснювали детальне експериментальне відтворення осьового температурного профілю реактора, заповненого нерухомим шаром вихідної сировини. На основі отриманих температурних залежностей було ідентифіковано протяжність ділянки з мінімальним градієнтом температури, яка в подальшому інтерпретувалася як зона, близька до ізотермічної, та становила близько 0,40 м.

При визначенні меж цієї робочої області з метою її максимально можливого подовження допустимий інтервал температурних відхилень від номінального значення було свідомо розширено до  $\pm 20$  °C, що відповідало компромісу між вимогами до термодинамічної однорідності середовища та конструктивними обмеженнями лабораторної установки.

Комплекс експериментальних досліджень реалізовували при двох фіксованих швидкостях осьового переміщення твердої фази — 5 та 10 мм·хв<sup>-1</sup>. Упродовж проведення кожної серії дослідів термопара переміщувалася синхронно з матеріалом, що транспортувався крізь реактор, що дозволяло здійснювати безперервний *in situ* контроль фактичної температури обробки вздовж усієї траєкторії руху частинок без внесення суттєвих збурень у тепловий та гідродинамічний режими процесу.

## 2.7. Експериментальні установки та методичні підходи до дослідження процесів у гравітаційно-падаючому дисперсному шарі

За аналогією з раніше реалізованими підходами до високотемпературної обробки металевих порошкових матеріалів у режимі гравітаційно-падаючого шару, детально описаними в роботах [62, 63], було концептуально обґрунтовано доцільність екстраполяції зазначеної методології на випадок дисперсних залізографітовмісних відходів (ЗГВ), з урахуванням специфіки їх фазового складу, морфології частинок та газореакційної здатності.

Фізико-гідродинамічна своєрідність гравітаційно-падаючого шару визначається сукупністю умов, за яких тверда фаза функціонує у вигляді статистично розрідженої системи окремих частинок, що характеризується: по-перше, відсутністю стійких міжчастинкових контактів і, відповідно, практично повною динамічною незалежністю траєкторій їх переміщення; по-друге, значним перевищенням середньої міжчастинкової відстані над характерним лінійним розміром самих частинок; по-третє, реалізацією рівноймовірних умов масообміну та теплопереносу між кожною елементарною частинкою та газовим реагентом, що унеможливорює формування локальних дифузійних або температурних неоднорідностей.

Технологічна реалізація такого режиму потребує попереднього переведення порошкового матеріалу у повністю дезагредований стан, його

дозованої подачі у вертикально орієнтований реакційний простір та подальшого вільного руху під дією виключно гравітаційних сил. За дотримання зазначених умов кінематичні, теплові, хімічні та структурні перетворення, яких зазнають окремі частинки, набувають статистично еквівалентного характеру. У процесі падіння частинки прискорюються до швидкостей, близьких або рівних швидкості їх витання відносно газового середовища, внаслідок чого інтенсивний тепло- і масообмін, а також перебіг твердофазно-газових реакцій, реалізуються безпосередньо в динамічному режимі їх переміщення через реактор.

Для експериментального дослідження процесів магнетизуючого випалу ЗГВ у гравітаційно-падаючому шарі було розроблено та виготовлено спеціалізовану лабораторну установку.

Конструктивно установка базувалася на електропечі опору з вмонтованим у її робочий об'єм кварцовим трубчастим реактором. Верхня частина реактора герметично з'єднувалася з дозувально-завантажувальним вузлом, який забезпечував подачу дисперсних ЗГВ без порушення газощільності системи. Усередині реактора монтувалася графітова приймальна склянка, оснащена конічним вхідним елементом, у внутрішній об'єм якого вводилася термопара для безпосереднього контролю температури частинок у зоні їх осадження. Запірний вузол кріпився до трубчастого каналу транспортування проби до приймального контейнера, при цьому положення конуса відносно склянки регулювалося за допомогою осьового стрижня, який одночасно забезпечував можливість вертикального переміщення всього запірного механізму вздовж реактора.

Нижня частина реактора з'єднувалася з розвантажувальним блоком, що складався з напрямної тічки, золотникового перемикача напрямку потоку та системи приймальних контейнерів, перемикач між якими здійснювалося без порушення герметичності газового контуру. Температурний режим печі підтримувався тиристорним регулятором, тоді як наявність термопари в

запірному вузлі забезпечувала можливість прямого контролю температури матеріалу в момент його відбору.

В окремих серіях експериментів вузол приймання замінювали магнетитовою чашкою з вмонтованою в її донну частину малоінерційною хромель-алюмелевою термопарою, що дозволяло мінімізувати теплову інерційність вимірювальної системи.

Експериментальна процедура включала попереднє встановлення в реакторі заданого температурного режиму, позиціонування запірного вузла на рівні нижньої межі ізотермічної зони та його герметичне закриття. Після цього у верхню частину реактора завантажували матеріал з підвищеним вмістом вуглецю для формування необхідного відновного газового середовища. Тривалість витримки визначалася емпірично і становила від 30 до 60 хв залежно від температури досліду. Далі затвор відкривали, і матеріал осипався в один з приймачів, після чого систему знову герметизували, перемикали напрямок потоку та завантажували безпосередньо досліджувану пробу ЗГВ. Після закінчення регламентованого часу термічної обробки пробу скидали у приймач-охолоджувач, де її загартування здійснювалося шляхом інтенсивного відведення тепла проточною водою.

Застосування описаної установки забезпечувало практично миттєвий нагрів частинок у процесі їх руху в падаючому шарі та створювало експериментальні умови для дослідження початкових стадій магнетизуючого випалу. Водночас принциповим обмеженням такої схеми була неможливість варіювання складу газової фази в широкому діапазоні, оскільки процес реалізовувався за умов практично сталої атмосфери.

З метою усунення зазначеного недоліку було спроектовано окрему лабораторну установку для дослідження магнетизованого випалу ЗГВ у режимі гравітаційно-падаючого шару в контрольованій атмосфері системи CO–CO<sub>2</sub>.

Установка являла собою вертикально орієнтований кварцовий реактор з внутрішнім діаметром 31 мм, розміщений в електропечі опору, оснащений верхнім дозатором та нижнім приймальним бункером-охолоджувачем. У реактор передбачалася можливість подачі газових сумішей у прямотечійному або протитечійному режимі відносно руху твердої фази.

Генерація газової атмосфери заданого складу здійснювалася у трубчастому кварцовому реакторі, заповненому активованим вугіллям та розміщеному в окремій електропечі довжиною 150 мм. Діоксид вуглецю з балона через регулювальний вентиль та капіляр реометра дозовано подавали у реактор генератора, де за рахунок реакції газифікації вуглецю формувалася суміш CO–CO<sub>2</sub> із заданим співвідношенням компонентів, яке стабілізувалося шляхом підтримання строго регламентованої температури за допомогою лабораторного автотрансформатора.

Газові потоки комутувалися триходовими кранами, що дозволяло спрямовувати суміш або в реактор установки, або на газохроматографічний аналізатор, або у вентиляційну систему.

Підготовка генератора атмосфери включала завантаження активованого вугілля, установлення термопари в зоні максимальних температур, герметизацію системи та прогрів реактора до температур 700–1000 °С залежно від необхідного складу газу. Після стабілізації режиму здійснювали серію хроматографічних аналізів газової суміші до досягнення відтворюваності складу в межах  $\pm 0,2$  %.

Перед початком експериментів реактор основної установки продували сформованою газовою сумішшю протягом не менше 5 хв, після чого здійснювали контрольний хроматографічний аналіз складу газу до та після проходження через реактор. Лише за умови повного збігу складів активували подачу ЗГВ. У процесі досліду та після його завершення склад відхідних газів додатково контролювали, а при необхідності пробу повторно пропускали через реактор.

## Висновки до розділу

1. З метою забезпечення статистичної репрезентативності та коректності узагальнень було здійснено масштабний відбір проб дисперсних ЗГВ (близько 100 зразків) з технологічних потоків міксерного та десульфураційного відділень киснево-конвертерних цехів ВАТ «МК «Азовсталь»» та ВАТ «ММК ім. Ілліча».

2. Для встановлення закономірностей впливу високотемпературної обробки на фізико-хімічні та магнітні характеристики ЗГВ обґрунтовано застосування методу «пробних закалок» та розроблено відповідну лабораторну установку і експериментальну методику.

3. З метою визначення температурних інтервалів фазових перетворень у дисперсних ЗГВ створено установку та методику диференціального термічного аналізу.

4. Для дослідження кінетики та механізмів газо-твердих реакцій у процесах високотемпературної обробки ЗГВ розроблено комплексну методику з поєднанням волюмодинамічного та газохроматографічного аналізів і виготовлено відповідну експериментальну установку.

5. На основі застосування пермеаметра сильних магнітних полів сформовано методологію дослідження магнітних властивостей дисперсних ЗГВ у постійному магнітному полі з визначенням питомої намагніченості насичення.

6. Розроблено лабораторну установку та експериментальну методику дослідження процесів магнетизуючого випалу і карботермічного самовідновлення ЗГВ у щільному рухомому шарі.

7. Створено установку та методику для вивчення процесів магнетизуючого випалу ЗГВ у режимі гравітаційно-падаючого шару з можливістю регулювання складу газової атмосфери.

### Розділ 3.

#### Дослідження фізико-хімічних, електрофізичних та технологічних властивостей дисперсних залізграфітових відходів

##### 3.1. Аналіз хімічного складу, гранулометричних параметрів та насипної щільності вихідних дисперсних матеріалів

У процесі комплексного дослідження хімічного складу дисперсних заліззовмісних газоочисних відходів здійснювали кількісне визначення сумарного вмісту заліза, частки металевого заліза, оксиду заліза двовалентного та тривалентного станів, вуглецю, а також супутніх домішкових компонентів. Узагальнені результати типових хімічних аналізів вихідних зразків, переконливо свідчать про істотну варіабельність фізико-хімічних характеристик зазначених матеріалів залежно від локалізації відбору проб у межах металургійного виробництва.

Найнижчі концентрації вуглецю зафіксовано у зразках, відібраних у міксерному відділенні, де його вміст коливається в межах приблизно від однієї чверті до двох п'ятих масової частки матеріалу. Саме для цих відходів характерні максимальні значення сумарного заліза та підвищена концентрація його оксидних форм. Практично у всіх досліджених пробах у незначних кількостях присутнє металеве залізо, що надходить до складу дисперсних частинок у вигляді мікроскопічних бризок чавуну, які утворюються під час його заливання в міксер або зливання в чавуновозні ковші.

Принципово відмінні умови формування дисперсних ЗГВ реалізуються у відділенні десульфурзації чавуну, де рідкий метал обробляється інертним газом у поєднанні з порошкоподібним магнієм. За таких обставин швидкість охолодження металевої фази істотно зростає, що інтенсифікує процес виділення графіту та, відповідно, зумовлює підвищений вміст вуглецю в утворюваних відходах. Водночас середня масова частка сумарного заліза в цих матеріалах майже вдвічі менша порівняно з відходами міксерного відділення. За концентрацією металевого заліза обидва типи відходів є близькими, проте для міксерних ЗГВ характерна значно вища верхня межа вмісту цього компонента.

Найменші обсяги відходів формуються у відділенні завантаження та скачування шлаку. Матеріали цього походження відзначаються максимальною концентрацією вуглецю, що сягає трьох чвертей і більше від маси, а також підвищеним умістом металевого заліза. Частка оксидів заліза в таких ЗГВ є мінімальною і, як правило, не перевищує приблизно однієї десятої частини, що істотно знижує доцільність їх подальшої високотемпературної переробки з метою одержання продуктів з високими магнітними характеристиками.

Результати гранулометричного аналізу зразків, відібраних у міксерному відділенні та відділенні десульфурзації, свідчать про те, що домінуюча частка матеріалу представлена фракціями з розміром частинок меншим за 400 мікрометрів. На підставі мас кожної окремої фракції та сумарної маси полідисперсної суміші було визначено середній лінійний розмір частинок, який становить приблизно 174 мікрометри. З використанням апарату математичної статистики розраховано середньоквадратичне відхилення розмірів частинок від середнього значення, що дорівнює близько 0,199 у відносних одиницях.

Поєднання зазначених величин — середнього розміру частинок і статистичної дисперсії — дало змогу кількісно оцінити ступінь

полідисперсності матеріалу шляхом визначення коефіцієнта варіації, який інтерпретується як відношення стандартного відхилення до середнього лінійного розміру частинок. Отримані результати однозначно вказують на домінування дрібнодисперсних фракцій за умови низького рівня їх морфометричної однорідності.

Порівняльний аналіз усереднених кривих розподілу частинок за фракціями для матеріалів з відділення десульфурації та міксерного відділення продемонстрував універсальність закономірностей гранулометричного складу, що практично не залежать від конкретного джерела утворення ЗГВ у межах досліджених виробничих об'єктів.

Дисперсні газоочисні відходи за своєю природою є багатокomпонентними системами зі складною внутрішньою структурною та фазовою організацією. У зв'язку з цим було проведено детальний аналіз розподілу основних хімічних елементів і сполук залежно від розміру частинок. Типові результати таких досліджень вказують на виражена неоднорідність хімічного складу різних фракцій.

Зокрема, зі зменшенням розміру частинок у діапазоні від одного міліметра до однієї десятої міліметра масова частка вуглецю знижується з приблизно 87 до 71 відсотка. Подальше подрібнення призводить до різкого падіння концентрації цього елемента — до рівня близько семи відсотків у фракціях з розміром частинок меншим за 50 мікрометрів.

Протилежна тенденція спостерігається для сумарного вмісту заліза. У найдрібніших фракціях його концентрація досягає максимальних значень, перевищуючи 60 відсотків, тоді як у крупнодисперсних частинках вона зменшується до приблизно 8 відсотків. Розподіл оксидних форм заліза також є неоднорідним: частка вюститу змінюється в досить широких межах, тоді як вміст гематиту монотонно зростає зі зменшенням розміру частинок, досягаючи понад 60 відсотків у найбільш тонкодисперсній фракції.

Таким чином, дрібні частинки оксидів заліза перебувають у більш високому ступені окиснення порівняно з крупнішими зернами, що вказує на істотний вплив дисперсності на фазовий склад і хімічний стан залізовмісних компонентів.

Проведений узагальнений аналіз показав, що, попри значну різноманітність властивостей окремих партій ЗГВ, виявлені закономірності зміни хімічного складу залежно від гранулометричних характеристик є відтворюваними для всіх досліджених зразків.

Однією з ключових технологічних характеристик дисперсних матеріалів, що визначає умови їх транспортування, дозування та термічної обробки, є насипна щільність. Експериментальні дані, отримані для ЗГВ різного походження, свідчать, що цей параметр передусім корелює з вмістом вуглецю, а отже, з часткою графітної складової: зі зростанням концентрації вуглецю відбувається відповідне зменшення питомої маси оксидних і металевих фаз, що приводить до зниження насипної щільності.

Додатково встановлено, що зі зменшенням середнього розміру частинок насипна щільність зростає, що зумовлено збільшенням відносної частки важчих оксидних компонентів у тонкодисперсних фракціях.

Ще одним важливим показником, який характеризує реологічну поведінку порошкоподібних матеріалів у технологічних процесах, є кут природного укусу, що визначається як кут нахилу поверхні вільно насипаного матеріалу відносно горизонталі. Для ЗГВ міксерного відділення його величина становить близько тридцяти шести градусів, тоді як для матеріалів відділення десульфурації — приблизно двадцять вісім градусів, що свідчить про суттєві відмінності в сипучості та внутрішньому терті частинок цих двох типів відходів.

3.2. Морфологічні особливості та мікроструктурна організація частинок залізографітових відходів

З метою всебічного з'ясування природи формування, фазового складу та функціональних властивостей дисперсних графітових відходів було здійснено детальне дослідження їх морфології та мікроструктурної організації із застосуванням комплексу методів електронної та оптичної мікроскопії [66].

Підвищення кратності збільшення під час електронно-мікроскопічної зйомки дало змогу з високим ступенем просторової роздільної здатності проаналізувати мікрорельєф поверхні окремих графітових пластин. На отриманих мікрофотографіях чітко виявляється, що їх поверхня практично суцільно вкрита численними сфероїдальними включеннями оксидів заліза, діаметр яких варіює у широкому інтервалі — від одиниць мікрометрів до декількох десятків мікрометрів.

Кількісна густина та просторовий розподіл оксидних включень на поверхні графітових частинок перебувають у тісному кореляційному зв'язку з рівнем магнітних характеристик дисперсних графітових відходів. Встановлено, що домінуючу частку становлять дрібнодисперсні частинки з характерними розмірами від 1 до 10 мкм, тоді як окремі ізольовані включення досягають 15–25 мкм.

Застосування просвічуючого електронного мікроскопа типу JEM-7A дозволило ідентифікувати характер міжфазної взаємодії між графітовою матрицею та оксидною фазою. Показано, що оксидні частинки не є механічно адсорбованими на поверхні, а формують із графітом міцні дифузійно-зчеплені контакти; при цьому частина з них повністю інкапсульована в об'ємі графітових пластин.

Окрім того, зафіксовано наявність ультрадисперсних частинок, що формують суцільне покриття поверхні більших оксидних агрегатів і характеризуються типовими розмірами порядку  $10^{-8}$ – $10^{-7}$  м.

Характерною рисою є також складна ієрархічна будова самих оксидних частинок. Вони являють собою компактні сфероїдальні утворення діаметром

приблизно 160–170 мкм, сформовані шляхом спікання значно дрібніших первинних частинок. Зовнішня оболонка таких агрегатів морфологічно нагадує структуру типу «апельсинової кірки», тоді як внутрішній об'єм заповнений множиною дрібних сферичних включень розміром 2–10 мкм. На зовнішній поверхні цих утворень також фіксуються вторинні частинки діаметром 2–7 мкм.

Додаткові відомості щодо внутрішньої будови оксидних компонентів дисперсних графітових відходів було отримано шляхом дослідження зразків, попередньо підданих одноосьовому стисканню. Аналіз поверхонь руйнування показав, що в ряді випадків оксидні частинки мають характерну порожнисту оболонкову структуру, внутрішній простір якої заповнений дрібними сфероїдальними включеннями оксидної природи з розмірами 1–10 мкм.

Узагальнення результатів морфологічних досліджень дозволяє стверджувати, що вихідні дисперсні графітові відходи являють собою переважно частинки графіту, поверхня яких у різному ступені інкрустована складноорганізованими оксидними утвореннями. За генезисом ці включення поділяються на дві основні групи: первинні частинки плавильного походження, які формуються у вигляді компактних оксидних агломератів, та вторинні конгломерати, що утворюються внаслідок тривалого перебування у високотемпературній зоні та зазнають інтенсивного дифузійного зрощення.

Для детального аналізу форми, фазової композиції та внутрішньої структури індивідуальних частинок було виконано металографічні дослідження у відбитому світлі з використанням мікроскопа МІМ-8М. Встановлено, що як відходи міксерного відділення, так і матеріали відділення десульфурації містять у своєму складі складні багатофазні частинки, що включають графіт, оксиди заліза та металеву фазу.

Форма складових частинок є ключовою морфологічною характеристикою, оскільки вона визначається умовами формування та істотно впливає на сипкість, сегрегацію, газопроникність і поведінку матеріалу в

технологічних процесах. Чисто металеві частинки, як правило, мають квазісферичну форму, іноді з внутрішньою порожниною.

Оксидні частинки характеризуються округлою формою та розвиненою внутрішньою пористістю, тоді як частина з них являє собою щільні спечені конгломерати, у яких металеві та оксидні фази перебувають у тісному структурному контакті.

Мікроструктура металевих включень, виявлена після травлення у 4-відсотковому спиртовому розчині азотної кислоти, відповідає евтектичній системі з наявністю колоній ледебуриту та карбідних пластин, що є прямим наслідком надвисоких швидкостей охолодження розплавлених мікрокрапель у газовому потоці під час диспергування.

Графітові частинки мають характерну пластинчасту, видовжено-ламельярну форму з товщиною від декількох до десятків мікрометрів, металевим блиском та чітко вираженою шаруватою кристалічною будовою.

Оптичні дослідження встановили, що для кожної гранулометричної фракції існує власний статистично стійкий інтервал довжин і товщин графітових пластин. Наприклад, для фракції  $-0,16+0,10$  мм довжина частинок змінюється в межах  $0,10-0,34$  мм, тоді як для фракції менше  $0,05$  мм — від  $0,01$  до  $0,075$  мм. Товщина частинок закономірно зменшується зі зменшенням розміру фракції та перебуває в інтервалі приблизно  $3-24$  мкм.

У переважній більшості випадків металеві та оксидні включення локалізуються безпосередньо в тілі графітових пластин. Також виявлено агрегати, що складаються з пакету графітових ламелей із механічно або дифузійно захопленими частинками металу й оксидів у момент диспергування.

Металографічний аналіз засвідчив, що дисперсні графітові відходи являють собою складну композицію власне плавильного пилу, який містить оксиди та металеве залізо, і графітових пластин, що формують з цими

компонентами міцні структурні асоціації. Навіть застосування магнітної сепарації не дозволяє ефективно розділити графітову та магнітну складові, що дає підстави вважати, що практично всі частинки відходів характеризуються певним рівнем магнітної активності, який зростає зі зменшенням розміру частинок.

### 3.3. Оцінка електрофізичних та технологічно значущих властивостей вихідної сировини

Для обґрунтування перспективних напрямів практичного використання матеріалів, сформованих на основі дисперсних графітових відходів, принципове значення має вивчення їх електрофізичних і технологічних характеристик. До числа найбільш інформативних параметрів належать питома намагніченість насичення та питомий електричний опір, які визначають можливість цілеспрямованого керування процесами магнітної сепарації, електротермічної обробки та композиційного модифікування.

За даними літературних джерел [9,7], дисперсні графітові відходи характеризуються значною варіабельністю магнітних властивостей, причому значення питомої намагніченості насичення можуть змінюватися в широкому інтервалі — від приблизно 22 до 45 А·м<sup>2</sup>/кг.

У рамках даного дослідження було виконано систематичний аналіз магнітних характеристик відходів, відібраних у міксерному відділенні та відділенні десульфурації металургійного комбінату «Азовсталь», а також у міксерному відділенні комбінату імені Ілліча. Узагальнені результати експериментальних вимірювань наведено в таблиці 3.1

Таблиця 3.1

## Склад і властивості зразка вихідних дисперсних ЗГВ

| Номер зразка*       | $\sigma_s, A \cdot m^2/kg$ | Номер зразка*        | $\sigma_s, A \cdot m^2/kg$ |
|---------------------|----------------------------|----------------------|----------------------------|
| 1                   | 2                          | 3                    | 4                          |
| ВАТ «МК «Азовсталь» |                            | ВАТ «ММК им. Ильича» |                            |
| 11                  | 28,4                       | 1                    | 22,9                       |
| 22                  | 32,9                       | 2                    | 22,5                       |
| 24                  | 25,7                       | 3                    | 39,7                       |
| 25                  | 31,4                       | 4                    | 41,3                       |
| 26                  | 28,3                       | 5                    | 39,2                       |
| 34                  | 20,5                       | 6                    | 37,5                       |
| 35                  | 16,05                      | 7                    | 20,5                       |
| 1                   | 2                          | 3                    | 4                          |
| 36                  | 14,9                       | 8                    | 18,9                       |
| 40                  | 20,0                       | 9                    | 17,8                       |
| 42                  | 22,1                       |                      |                            |
| 43                  | 17,8                       |                      |                            |
| 60                  | 22,9                       |                      |                            |

У зв'язку з високою полідисперсністю складу дисперсних графітових відходів та необхідністю використання переважно фракцій з розмірами менше 160–200 мкм, було здійснено систематичне дослідження питомої намагніченості насичення як полідисперсних, так і вузьких фракцій матеріалу. В якості об'єкта дослідження обрана проба дисперсних графітових відходів.

Беручи до уваги суттєву залежність хімічного складу дисперсних графітових відходів від їх дисперсності, було припущено, що магнітні характеристики також можуть мати кореляційну залежність від гранулометрії. Для експериментальних робіт були підготовлені дві серії зразків:

1. з розмірами частинок менше 200, 160, 100, 63, 50 мкм;

2. вузькі фракції, наприклад, 63–50 мкм тощо.

У всіх зразках визначався вміст вуглецю та експериментально вимірювалася питома намагніченість насичення.

Встановлено, що зі зменшенням розміру частинок, починаючи від 160 мкм, відбувається систематичне зниження вмісту вуглецю до 4,2% для фракцій менше 50 мкм. Паралельно спостерігається суттєве підвищення питомої намагніченості насичення. Аналіз диференціальної кривої показав, що зменшення вуглецевої складової дисперсних графітових відходів супроводжується більш різким зростанням магнітної характеристики. Максимальні значення намагніченості досягаються для частинок менше 63 мкм: наприклад, для фракції розміром від 160 до 100 мкм питома намагніченість насичення становить 17 ампер-квадратних метрів на кілограм, тоді як для фракції 63–50 мкм — 43 ампер-квадратних метрів на кілограм.

Додаткові дослідження другої групи зразків, що включали одночасний аналіз хімічного складу та магнітних характеристик, підтвердили складну взаємозалежність між дисперсністю, хімічним складом і питомою намагніченістю. Встановлено, що зі зменшенням дисперсності матеріалу магнітна характеристика зростає і досягає максимуму на дрібнодисперсних фракціях. Максимум магнітної характеристики за одночасного мінімуму металевого заліза свідчить про переважну роль оксидної магнітної складової, ймовірно магнетиту, тоді як утворення маггеміту в умовах формування дисперсних графітових відходів практично не відбувається. Таким чином, магнітними компонентами дисперсних графітових відходів є металеве залізо та магнетит.

Металеві включення характеризуються частками швидко загартованого чавуну з поверхневою оксидною плівкою, для яких питома намагніченість насичення становить 160–180 ампер-квадратних метрів на кілограм. Для магнетиту величина питомої намагніченості складає 92 ампер-квадратних метрів на кілограм. Оскільки хімічним методом неможливо визначити

концентрацію магнетиту у полідисперсному матеріалі, для цього застосовано магнітний метод.

Результати показують, що у фракціях більше 63 мкм вміст магнетиту становить 11–13%, тоді як для фракцій менше 63 мкм він різко зростає до 44%. В усіх випадках на кривій залежності питомої намагніченості від дисперсності спостерігається перегин у межах 63–100 мкм.

Магнетит розглядається як оксид заліза  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Для кількісної оцінки введено поняття «надлишкові оксиди», зміст яких перевищує стехіометричне утримання у магнетиті. Дані свідчать, що у фракціях 160–200 мкм магнітні властивості визначаються переважно магнетитом (близько 60%), тоді як у межах 63–100 мкм більший внесок робить металеве залізо (до 67%). Подальше зменшення дисперсності до 50–63 мкм не змінює цього співвідношення, а після 50 мкм металеве залізо майже відсутнє, і магнітна характеристика визначається магнетитом.

Аналіз хімічних даних показав наявність як надлишкового вюститу, так і надлишкового гематиту, розподілених нерівномірно. Зменшення дисперсності супроводжується зростанням надлишкової фази  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а надлишкова фаза  $\text{FeO}$  досягає максимуму у фракціях 63–100 мкм, після чого зменшується практично до нуля.

У дослідженому інтервалі (0–50% вмісту вуглецю) залежність питомої намагніченості від вуглецю носить лінійний характер: питома намагніченість зменшується пропорційно збільшенню вмісту вуглецю. Використання цієї залежності дозволяє здійснювати швидкий експрес-аналіз дисперсних графітових відходів на вміст вуглецю.

Отримані закономірності пояснюються фізико-хімічними процесами: дрібні частинки металу, що відриваються з поверхні чавуну, потрапляють у окисне середовище, де відбувається інтенсивне окислення. Чим дрібніша частинка, тим повніше вона окислюється. Додатково виникають частинки

металу, захоплені графітовими чешуйками, що ускладнює окислювальні процеси.

Фізичні характеристики дисперсних матеріалів визначають можливість їх використання у композиційних матеріалах або як самостійні порошкові системи. Серед ключових параметрів — питомий об'ємний електричний опір. Дисперсні графітові відходи мають низький питомий опір ( $4,18-0,46 \cdot 10^{-4}$  Ом·м). Вплив дисперсного складу на питомий об'ємний опір показав, що для фракцій 200–63 мкм опір зростає від  $2,25 \cdot 10^{-4}$  до  $6 \cdot 10^{-4}$  Ом·м через зменшення вмісту вуглецю, а для фракцій менше 50 мкм досягає  $5 \cdot 10^3$  Ом·м. Таким чином, регулювання дисперсності дозволяє керувати електропровідністю матеріалу у широкому діапазоні.

#### 3.4. Результати диференційно-термічного аналізу зразків залізографітових відходів

При аналізі відновлювальних процесів у нових матеріальних системах ключовим параметром є визначення температур, при яких починаються активні взаємодії компонентів. З цією метою виконано диференціальний термічний аналіз досліджуваних дисперсних графітових відходів.

Для підвищення достовірності результатів, особливо в області високих температур, експеримент проводили у ступінчатому режимі: спершу нагрів зі швидкістю приблизно десять градусів на хвилину до температури, близької до дев'яти сотень градусів Цельсія, а далі — із значно меншою швидкістю, близько двох градусів на хвилину.

Аналіз отриманої термограми показав наявність трьох основних ділянок. Перший ендоефект спостерігався при порівняно низьких температурах від шістдесяти до двохсот градусів, що відповідало видаленню гігроскопічної вологи з матеріалу та конденсації крапель води на холодних ділянках реактора.

Друга ділянка, що простягається у проміжку від п'ятисот до восьмисот п'ятдесяти градусів, характеризувалася менш вираженим, але тривалим ендоефектом, супроводжуючись незначним газовиділенням. Додатковий експеримент при дев'ятистах градусах із тривалою витримкою показав, що при такій температурі формується немагнітний матеріал, тобто всі оксиди заліза переходять у вюстит. Це призводить до того, що піки, пов'язані з відновленням гематиту та магнетиту, на термограмі зливаються в один, що пояснюється високою швидкістю нагріву на даному етапі аналізу.

Третій пік, який спостерігається приблизно при дев'ятсот шістдесяти градусах із допустимим відхиленням у п'ять градусів, супроводжується найсильнішим ендоефектом та інтенсивним газовиділенням. Цей пік пов'язаний із відновленням вюститу графітом, і його інтенсивність збільшується з підвищенням температури. Максимальна температура, до якої проводили дослідження, становила близько однієї тисячі градусів.

Порівняння експериментальних даних із термодинамічними прогнозами реакції Белла-Будуара дозволило визначити оптимальний температурний інтервал для магнетизаційної обробки дисперсних графітових відходів, що становить приблизно від шістсот тридцяти до шістсот шістдесяти градусів, тоді як металізація рекомендована при температурах, що перевищують дев'ятсот вісімдесят градусів.

### 3.5. Узагальнюючий комплексний аналіз властивостей та формування вихідних параметрів для процесів високотемпературної переробки

1. Розсів матеріалу на фракції більші та менші за сто шістдесят мікрометрів дозволяє отримати різні продукти: дрібнодисперсні фракції забезпечують матеріал із магнітними властивостями (магнітний графіт), а крупні фракції містять переважно немагнітний графіт, придатний для подальшого вилучення та використання.

2. Враховуючи високу неоднорідність складу та властивостей, високотемпературна обробка потребує попереднього усереднення вихідного матеріалу.

3. Для підвищення магнітних властивостей необхідним є магнетизуючий випал, що дозволяє отримати магнітний графіт, або карботермічне самовідновлення, в результаті якого формується відновлений магнітний графіт.

4. Властивості отриманого магнітного графіту повинні відповідати розробленим технічним умовам.

### Висновки розділу

1. Проведено комплексне дослідження дисперсних графітових відходів, що дозволило визначити вимоги до вихідного матеріалу для високотемпературної обробки та отримання магнітного графіту.

2. На основі хімічного та гранулометричного аналізів встановлено, що для виготовлення магнітного графіту слід використовувати матеріал підвищеної хімічної однорідності з дисперсністю менше ста шістдесяти мікрометрів, який складає приблизно сімдесят-вісімдесят відсотків від загальної маси.

3. Комплексне вивчення морфології і мікроструктури частинок показало, що вони являють собою графітові пластини, поверхня яких в більшій чи меншій мірі покрита оксидними включеннями складної будови та частками металевого заліза, іноді розташованими всередині графітових пластин.

4. Встановлено, що насипна щільність дисперсних відходів залежить від умов їх формування і складає приблизно від восьмисот до

дев'ятисот п'ятдесяти кілограм на кубічний метр для матеріалу міксерного відділення та від чотирьохсот тридцяти до п'ятисот сімдесяти кілограм на кубічний метр для відділення десульфурації.

5. Досліджено комплекс електрофізичних властивостей, встановлено закономірності зміни питомого електричного опору та питомої намагніченості насичення залежно від хімічного складу та дисперсності матеріалу.

6. Вперше методом магнітного аналізу визначено частку магнетиту у дисперсних графітових відходах та показано неоднорідність магнітних властивостей залежно від дисперсності. Оцінено потенціал підвищення магнітних властивостей шляхом високотемпературної обробки.

7. Виявлено, що питомий електричний опір залежить від дисперсності: у фракціях менше ста шістдесяти мікрометрів опір зростає з декількох мікроометрів до тисяч омметрів, тоді як у крупніших фракціях він практично стабільний.

8. Диференціально-термічний аналіз показав можливість проведення магнетизуючого випалу при температурах близько шістисот п'ятдесяти–сімсот градусів і карботермічного самовідновлення при температурах понад дев'ятсот вісімдесят градусів.

## Розділ 4.

Фізико-хімічні та технологічні аспекти високотемпературної переробки дисперсних залізографітових матеріалів

Термодинамічні та кінетичні умови реалізації технологічного циклу високотемпературної переробки дисперсних залізовмісних гірничо-металургійних відходів детермінують не лише кількісні показники перебігу відповідних фізико-хімічних перетворень, але й сукупність структурно-фазових, гранулометричних та функціонально-експлуатаційних характеристик кінцевого продукту. У цьому контексті в межах виконаного дослідження було здійснено систематизований аналіз альтернативних схем реалізації процесів магнетизувального випалу та карботермічного самовідновлення, які відрізняються гідродинамічним режимом руху твердої фази та характером міжфазної взаємодії, а саме: проведення реакцій у стаціонарному щільноупакованому шарі; у щільному шарі з керованим вертикально спрямованим поступальним переміщенням матеріалу; у режимі гравітаційного вільного падіння дисперсної маси; а також у комбінованій системі, що інтегрує ознаки гравітаційно-падаючого та щільного рухомого шару.

4.1. Дослідження закономірностей магнетизувальної термічної обробки дисперсних залізографітових відходів

У процесі дослідження кінетичних закономірностей магнетизувального випалу дисперсних залізовмісних гірничо-металургійних відходів як незалежні керовані змінні було ідентифіковано та експериментально

варійовано три фундаментальні параметри, а саме: температурний режим термообробки, ізотермічну тривалість перебування матеріалу в зоні випалу та масову частку елементарного вуглецю у вихідній твердій фазі.

Обґрунтування робочого інтервалу температур ґрунтувалося на комплексному зіставленні результатів диференціально-термічного аналізу із топологією фазових областей на рівноважній діаграмі системи Fe–O–C, що відображає термодинамічну ієрархію стабільності оксидних та субоксидних форм заліза за різних парціальних тисків кисню та відновлювального потенціалу середовища. Встановлено, що нижньою температурною межею, за якої формування магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) набуває термодинамічної ймовірності, є приблизно  $570\text{ }^\circ\text{C}$ , тоді як подальше підвищення температури понад  $650\text{ }^\circ\text{C}$  призводить до зростання стабільності вюститу ( $\text{FeO}$ ) як переважної фази, що узгоджується з літературними даними [6–7].

Згідно з результатами, наведеними в роботах [3, 6], за умови, що масова концентрація вуглецю в рудній сировині перевищує 0,1 %, реалізація магнетизувального випалу можлива в температурному інтервалі  $570\text{--}660\text{ }^\circ\text{C}$  без залучення зовнішнього газового або твердого відновника. Водночас у випадках, коли передбачається використання відновного потенціалу вуглецю, іммобілізованого в мінеральній матриці руди, нагрівання матеріалу доцільно здійснювати в інертному або квазіінертному середовищі, тобто за мінімізованого доступу атмосферного кисню. Слід підкреслити, що твердофазна відновна активність елементарного вуглецю стає термодинамічно та кінетично значущою лише за температур порядку  $650\text{ }^\circ\text{C}$  [7–8].

На підставі наведеного термодинамічного та літературно-аналітичного узагальнення для реалізації експериментальної серії було обрано дискретний температурний ряд, що охоплює значення  $600, 650$  та  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , які забезпечують можливість простеження переходу від переважно магнетитової до змішаної та вюститовмісної фазової області.

Кількісну оцінку глибини та повноти фазових перетворень, що відбувалися в ході термічної обробки, здійснювали на підставі вимірювання питомої намагніченості насичення  $\sigma_s$  отриманого продукту, яка розглядалася як інтегральний магнітно-структурний індикатор ступеня магнетизації та фазового складу твердої фази.

#### 4.2. Особливості перебігу магнетизувальної обробки у щільному рухомому шарі

На початковій стадії дослідження кінетичних закономірностей магнетизувального випалу дисперсних залізовмісних гірничо-металургійних відходів експериментальну оцінку швидкості та глибини фазових перетворень здійснювали із застосуванням методу так званих «пробних загартувань», що дає змогу фіксувати проміжні структурно-магнітні стани матеріалу на різних часових інтервалах термічної обробки.

Попередню серію експериментів виконували на зразках ЗГВ із масовою часткою вуглецю 10 % та початковим значенням питомої намагніченості насичення  $\sigma_s = 32 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ . Термообробку проводили в лабораторній установці шляхом нагрівання зразків у герметичних пробірках за умов відсутності доступу повітря, тобто в автогенній газовій атмосфері, сформованій продуктами внутрішніх реакцій. Аналіз експериментальних результатів обмежували ізотермічною ділянкою процесу, оскільки саме вона найбільш адекватно відображає власне кінетику твердофазних і газотвердих перетворень.

За температури 600 °С встановлено монотонне зростання величини  $\sigma_s$  зі збільшенням тривалості ізотермічної витримки в інтервалі 0–83 хв, причому найбільш інтенсивне нарощування магнітних властивостей спостерігалось протягом перших 10 хв експозиції. Граничне значення  $\sigma_s$  було зафіксовано лише після 83 хв витримки і становило 87 А·м<sup>2</sup>/кг, що відповідає приблизно

94,5 % від теоретично можливого рівня для матеріалу зі стовідсотковим вмістом магнетиту.

Підвищення температури процесу до 650 °C зумовило суттєву інтенсифікацію перебігу магнетизаційних перетворень: максимальна величина  $\sigma_s \approx 86 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$  досягалася вже через 20 хв ізотермічної витримки, після чого подальше збільшення часу перебування матеріалу в зоні нагрівання призводило до поступового зниження цього показника до рівня близько 84  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ .

Реалізація процесу за температури 700 °C сприяла ще більш ранньому досягненню максимуму питомої намагніченості насичення, який фіксувався між 7-ю та 8-ю хвилинами витримки і був близьким за величиною до результатів, отриманих при 650 °C (порядку 84  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ ). Водночас подальша термічна експозиція супроводжувалася значно інтенсивнішим зниженням  $\sigma_s$ , аж до рівня приблизно 64  $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$ .

За тривалої витримки газова фаза в реакційному об'ємі неминуче еволюціонує у напрямку до термодинамічної рівноваги, передбаченої діаграмою стану системи Fe–O–C. Згідно з цією діаграмою, за температур вище 650 °C стабільною є область існування вюститу. Проте кінетика утворення магнетиту істотно випереджає швидкість його подальшого відновлення до FeO, унаслідок чого на початкових стадіях нагрівання переважна частина оксидних фаз трансформується в магнетит, і лише після накопичення останнього активізується процес його відновлення. Саме цим механізмом пояснюється характер зміни  $\sigma_s$  при 700 °C.

Слід зазначити, що детальне дослідження початкового, неізотермічного етапу перетворень виявилось технічно ускладненим, оскільки період розігрівання пробірки із зразком до заданої температури фактично «розмивав» часову локалізацію найпершої стадії реакцій.

Дослідження магнетизувального випалу в умовах щільного рухомого шару здійснювали на спеціальній установці відповідно до методики. Термообробку матеріалу з вмістом вуглецю 43 % проводили без доступу повітря, у власній газовій атмосфері, причому передбачалося, що наявність вуглецю в шихті та залишкового кисню в об'ємі реактора забезпечить формування необхідного співвідношення компонентів системи CO–CO<sub>2</sub>, достатнього для перебігу магнетизаційних реакцій.

Для коректного визначення реального часу перебування матеріалу в термостабільній зоні реактора попередньо було знято температурний профіль печі. При цьому зразки або залишалися нерухомими ( $V = 0$ ), або переміщувалися вертикально вниз зі швидкостями 5 та 10 мм/хв.

Експериментально встановлено, що довжина термостабільної ділянки реактора істотно залежить від швидкості руху твердої фази: за  $V = 10$  мм/хв вона становила близько 700 мм, тоді як за  $V = 5$  мм/хв — приблизно 660 мм. Температурне поле реактора детально характеризували для нерухомого матеріалу. За таких умов тривалість проходження ізотермічної зони складала відповідно 70 та 132 хв. Додатково відзначено, що зі зростанням швидкості переміщення шару спостерігається зміщення термостабільної області у напрямку виходу з печі.

Експериментальну залежність питомої намагніченості насичення від часу перебування матеріалу в термостабільній зоні в інтервалі  $\tau = 0-150$  хв за температури 650 °С задовільно апроксимовано лінійною функцією виду

$$\sigma_s = \sigma_0 + a \cdot \tau, \quad (4.1)$$

де  $\sigma_0 = 22,16 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ ,  $a = 0,16 \text{ А} \cdot \text{м}^2/(\text{кг} \cdot \text{хв})$ .

Аналіз експериментальних кривих та рівняння (4.1) свідчить, що за досліджуваних умов магнетизувальний випал забезпечує зростання  $\sigma_s$  приблизно у два рази порівняно з вихідним рівнем — з 22,16 до 43,75  $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ .

При цьому ступінь магнітного перетворення  $\alpha_{\sigma}$ , розрахований за формулою (2.7), досягає 88,8 %.

Оскільки величина  $\sigma_s$  пропорційна об'ємній частці магнітної фази в матеріалі, отримане рівняння дає змогу прогнозувати тривалість технологічного процесу, необхідну для досягнення заданого рівня магнітних властивостей за відомого хімічного складу вихідних ЗГВ.

Так, для матеріалу з вмістом 43 % вуглецю та сумарною концентрацією домішок 6 % максимальне теоретичне значення  $\sigma_s \approx 47,84 \text{ A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$  (за ступеня перетворення, близького до 100 %) може бути досягнуте при магнетизувальному випалі в щільному рухомому шарі за температури 620–650 °C орієнтовно протягом 150 хв.

З метою з'ясування впливу концентрації вуглецю на перебіг процесу за температури 650 °C виконано додаткову серію дослідів на зразках із вмістом 5, 10, 40, 43 та 50 % C, для яких початкові значення  $\sigma_s$  становили відповідно 49,9; 32,0; 26,0; 22,16 та 13,5  $\text{A} \cdot \text{m}^2/\text{kg}$ .

Установлено, що для будь-якої тривалості ізотермічної витримки характер залежності магнітних властивостей від концентрації вуглецю залишається якісно незмінним: у діапазоні до 10 % C спостерігається різке зростання  $\sigma_s$ , тоді як за подальшого підвищення вмісту вуглецю ця залежність практично переходить у плато, близьке до горизонтальної прямої. Це свідчить про домінуючу роль вуглецю як фактора, що визначає потенціал формування магнітної фази.

Максимальний приріст магнітних характеристик, незалежно від часу обробки, фіксувався для зразків із вмістом 5–10 % C, де  $\sigma_s$  зростала більш ніж удвічі. Подальше збільшення концентрації вуглецю понад 20 % супроводжувалося зменшенням кратності приросту до рівня 1,7–1,75.

Таким чином, для одержання продукту з максимально можливим рівнем магнітних властивостей доцільно використовувати вихідну сировину з

концентрацією вуглецю 5–10 %. Зменшення цього показника нижче зазначеного інтервалу не забезпечує формування в реакційному об'ємі газового середовища з необхідним відновлювальним потенціалом, що істотно обмежує ефективність магнетизувального випалу.

#### 4.3. Кінетичні закономірності магнетизувального випалу в умовах гравітаційно-падаючого шару

Дослідження процесу магнетизувального випалу дисперсних залізовмісних гірничо-металургійних відходів із початковою масовою часткою вуглецю 10 % у режимі гравітаційно-падаючого шару з подальшою ізотермічною витримкою в умовах щільного шару здійснювали на спеціалізованій експериментальній установці (конструктивний варіант із магнетизувальною чашею). Температурний режим у реакторному просторі варіювали в діапазоні 600–800 °C із кроком 50 °C. Часові інтервали експериментів було обрано таким чином, щоб, з одного боку, охопити область так званої «мертвої зони», ідентифікованої на початкових стадіях магнетизувального випалу під час попередніх серій дослідів, а з іншого — досягти максимально можливої тривалості процесу з метою перевірки відтворюваності та збіжності одержаних результатів із даними, отриманими на інших типах установок. Сукупність отриманих даних підтвердила принципову ідентичність гідродинамічних і термокінетичних умов перебігу магнетизувального випалу на обох експериментальних схемах.

Аналіз кінетики магнетизаційних перетворень за температури 800 °C у режимі гравітаційно-падаючого шару з наступною витримкою в щільному шарі засвідчив можливість фіксації змін магнітних характеристик матеріалу вже на початковій стадії обробки, що практично виключалося в разі реалізації процесу виключно в щільному шарі. За вказаної температури процес перебігав надзвичайно інтенсивно: істотне, тобто більше ніж дворазове, зростання питомої намагніченості насичення  $\sigma_s$  спостерігалось вже через 2–3 хв з моменту початку термічної дії. Подальша еволюція фазового складу

визначалася термодинамічними співвідношеннями в системі Fe–O–CO–CO<sub>2</sub>, згідно з якими за 800 °С стає енергетично вигідним відновлення сформованого магнетиту до немагнітного оксиду FeO, що обумовлює поступове зниження магнітних властивостей оброблюваного матеріалу.

Додаткове вивчення перебігу магнетизувальної обробки в неізотермічній зоні реактора, характерній для попередніх експериментів, дало змогу кількісно оцінити вплив температури на інтенсивність формування магнітної фази. Так, проходження вихідних ЗГВ із початковим значенням  $\sigma_s = 32 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$  через реактор з температурою термостабільної ділянки 600 °С забезпечувало зростання цього показника до 50 А·м<sup>2</sup>/кг; за 650 °С — до 62 А·м<sup>2</sup>/кг; за 700 °С — до 70 А·м<sup>2</sup>/кг; за 800 °С — до 74 А·м<sup>2</sup>/кг, що відповідає кратності підвищення 1,56; 1,94; 2,20 та 2,30 відповідно.

Отримані результати дозволили сформулювати концепцію доцільності попереднього термічного активування дисперсних ЗГВ у режимі гравітаційно-падаючого шару з метою інтенсифікації утворення магнетиту перед основним етапом магнетизувального випалу в умовах щільного шару.

У всіх попередніх серіях дослідів газове середовище в реакторному об'ємі формувалося виключно внаслідок перебігу основних фізико-хімічних реакцій, без зовнішнього підведення газів. За тривалої витримки склад газової фази закономірно еволюціонував у напрямку до рівноважного стану, характерного для системи Fe–O–C. За температур понад 650 °С така рівновага відповідала області термодинамічної стабільності вюститу. Оскільки швидкість формування магнетиту істотно перевищує швидкість його подальшого відновлення, на початкових стадіях більша частина оксидів трансформувалася в магнетит, після чого розпочинався процес його перетворення у FeO. Унаслідок цього у всіх досліджених зразках після завершення експериментів фіксувалася наявність вюститу, а рівень магнітних властивостей залишався нижчим за теоретично можливий максимум.

Для забезпечення граничних значень  $\sigma_s$  за температур, що перевищують 650 °С, необхідним є проведення обробки в нерівноважній газовій атмосфері з підвищеним парціальним тиском CO<sub>2</sub> або в контрольованій суміші CO–CO<sub>2</sub>. При цьому слід враховувати, що в температурному інтервалі 700–900 °С магнетит зберігає термодинамічну стійкість у середовищі CO–CO<sub>2</sub> за вмісту CO приблизно від 3–5 до 16–18 %.

Експериментальні дослідження з регульованим складом газової фази проводили на установці згідно з методикою. Оброблюваний матеріал із масовою часткою вуглецю 5 % у режимі гравітаційно-падаючого шару багаторазово пропускався через реактор довжиною 700 мм, у який подавалася газова суміш заданого складу CO–CO<sub>2</sub>. Ефективний час термообробки варіювали шляхом зміни кількості проходжень матеріалу через реактор (п разів), а також шляхом коригування температури (t, °С) і концентрації оксиду вуглецю в газовій фазі ([CO], %), при цьому співвідношення компонентів суміші визначалося залежністю  $[CO] = 100\% - [CO_2]$ .

Постановку експериментів здійснювали із застосуванням методології математичного планування експерименту. Як параметр оптимізації було обрано питому намагніченість насичення продукту термообробки, яка безпосередньо корелює з об'ємною часткою магнетиту у фазовому складі матеріалу. За допомогою повного факторного експерименту типу 2<sup>3</sup> (табл. 4.1) було ідентифіковано напрями варіювання керованих факторів, що забезпечують зростання величини  $\sigma_s$ .

Таблиця 4.1

Матриця 2<sup>3</sup> повного факторного експерименту

| Чинники                     |    | t, °C              | n, проходів    | [CO], %        | $\sigma_s$ ,<br>А·м <sup>2</sup> /кг |   |       |
|-----------------------------|----|--------------------|----------------|----------------|--------------------------------------|---|-------|
| Основний рівень             |    | 800                | 2              | 10             |                                      |   |       |
| Інтервал варіювання         |    | 100                | 1              | 5              |                                      |   |       |
| Кодові обозначення факторів |    | X <sub>1</sub>     | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> |                                      |   |       |
| № досліду                   | 1  | Порядок реалізації | 8              | +              | +                                    | + | 72,22 |
|                             | 2  |                    | 3              | -              | +                                    | + | 63,17 |
|                             | 3  |                    | 6              | +              | -                                    | + | 60,22 |
|                             | 4  |                    | 2              | -              | -                                    | + | 52,55 |
|                             | 5  |                    | 4              | +              | +                                    | - | 67,70 |
|                             | 6  |                    | 5              | -              | +                                    | - | 62,17 |
|                             | 7  |                    | 1              | +              | -                                    | - | 57,56 |
|                             | 8  |                    | 7              | -              | -                                    | - | 53,09 |
|                             | 9  |                    | 9              | 0              | 0                                    | 0 | 61,14 |
|                             | 10 |                    | 10             | 0              | 0                                    | 0 | 61,45 |
|                             | 11 |                    | 11             | 0              | 0                                    | 0 | 60,02 |

У процесі статистичної обробки експериментальних даних було здійснено оцінювання похибок визначення параметрів регресійної моделі, зокрема похибки апроксимації відгуку та середньоквадратичної похибки оцінювання коефіцієнтів рівняння регресії, які перебували на прийнятному для інженерно-фізичних досліджень рівні та свідчили про задовільну збіжність експериментальних і розрахункових значень.

На основі результатів планованого експерименту було ідентифіковано систему коефіцієнтів регресійного рівняння, що включала вільний член, лінійні ефекти трьох керованих факторів, парні взаємодії між першим і другим, першим і третім, другим і третім факторами, а також потрійну взаємодію всіх трьох змінних. Величини цих коефіцієнтів були визначені чисельно, після чого для них встановлено довірчий інтервал, однаковий для всіх параметрів моделі.

Порівняння абсолютних значень оцінених коефіцієнтів із шириною довірчого інтервалу дало змогу зробити висновок, що статистично значущими є лінійні ефекти першого, другого та третього факторів, а також парна взаємодія між першим і третім фактором, тоді як інші члени рівняння не справляють істотного впливу в межах досліджуваної області параметрів.

У результаті регресійна модель у кодованому просторі факторів була редукована до виразу, що включає сталу складову, три лінійні члени та один член, який описує взаємодію між температурним фактором і концентрацією відновлювального газу.

У фізично інтерпретованому, або натуральному, масштабі ця залежність була трансформована у функціональний зв'язок між питомою намагніченістю насичення продукту, температурою процесу, кількістю проходів матеріалу через реакційну зону та вмістом монооксиду вуглецю в газовій фазі, доповнений членом, що характеризує їх спільний вплив.

Перевірка адекватності отриманої математичної моделі за допомогою критеріїв параметричної значущості та дисперсійного аналізу показала, що модель коректно описує експериментальні дані та може бути використана для прогнозування властивостей продукту в заданому інтервалі технологічних параметрів.

Інтерпретація коефіцієнтів регресії та аналіз поверхні відгуку засвідчили, що найбільш інтенсивний вплив на величину питомої намагніченості насичення здійснюють температура процесу та тривалість обробки, яка у даному дослідженні виражалась через кількість проходів матеріалу через реактор. Концентрація монооксиду вуглецю в атмосфері реактора відіграє другорядну, хоча й помітну роль, особливо у поєднанні з високими температурними рівнями.

Показано, що за відносно низьких температур та мінімального часу перебування матеріалу в зоні високотемпературної дії збільшення частки відновлювального газу призводить лише до незначного зменшення магнітних характеристик продукту. Натомість підвищення температури або збільшення тривалості обробки зумовлює стале зростання питомої намагніченості насичення зі збільшенням концентрації монооксиду вуглецю, що свідчить про наявність синергетичного впливу всіх трьох факторів.

У межах досліджуваного факторного простору максимальні значення магнітних характеристик матеріалу досягалися за одночасної реалізації гранично високих значень температури, часу обробки та вмісту відновлювального газу.

Подальші експериментальні дослідження включали магнетизуючий випал вихідної сировини у щільному шарі за температури, близької до середнього високотемпературного інтервалу, в герметизованому реакторі протягом декількох годин у присутності твердого відновника. За таких умов було досягнуто практично граничне значення питомої намагніченості насичення, що відповідало повному перетворенню всіх наявних оксидів заліза в магнетит і, відповідно, повному ступеню магнітного перетворення.

Порівняння цього результату з величинами, отриманими під час обробки дисперсних відходів у контрольованій газовій атмосфері за режиму гравітаційно-падаючого шару та багаторазового пропускання матеріалу через реакційну зону, продемонструвало їхню близькість, що дозволило розглядати останній режим як наближений до оптимального.

З огляду на це в серії перевірочних експериментів температуру було зафіксовано на верхньому рівні досліджуваного діапазону, після чого послідовно збільшували кількість проходів матеріалу через реактор до досягнення стаціонарного значення магнітних характеристик. Встановлено, що після декількох повторних проходів подальше зростання питомої намагніченості практично припиняється, що дозволило обмежити максимальну кількість циклів обробки.

Концентрацію монооксиду вуглецю змінювали в бік підвищення дискретними кроками, виконуючи серії дослідів до моменту, коли подальше збільшення часу обробки призводило вже не до зростання, а до помітного зниження магнітних властивостей продукту.

Було встановлено, що зі збільшенням частки відновлювального газу до певного граничного рівня швидкість зростання питомої намагніченості суттєво підвищується, а максимальне значення досягається після кількох проходів матеріалу через реактор. Подальше підвищення концентрації газу спричиняє різке погіршення магнітних характеристик, що інтерпретується як наслідок інтенсивного відновлення магнетиту до вюститу.

Таким чином, зі збільшенням концентрації монооксиду вуглецю забезпечується досягнення вищих значень питомої намагніченості за коротший час, однак надмірне збагачення атмосфери відновником призводить до деградації фазового складу та втрати магнітних властивостей.

За помірної концентрації відновлювального газу спостерігалось уповільнення зростання магнітних характеристик після кількох циклів обробки, що розглядалось як прояв завершення основних реакцій магнетизації та зменшення кількості твердого реагенту в центральних, менш доступних для газової фази ділянках частинок.

Узагальнення результатів показало, що в інтервалі від одного до кількох проходів матеріалу через реактор підвищення концентрації монооксиду вуглецю призводить до майже монотонного зростання питомої намагніченості насичення. Це свідчить про те, що лімітуючою стадією процесу є реакція відновлення гематиту газоподібним монооксидом вуглецю, тоді як уповільнення на пізніших етапах пов'язане з інтенсифікацією відновлення магнетиту до вюститу.

Експериментальні дослідження в режимі гравітаційно-падаючого шару дозволили встановити, що оптимальні магнітні властивості досягаються за високої температури процесу, середньої або підвищеної концентрації відновлювального газу та часу обробки, еквівалентного кільком проходом матеріалу через лабораторну піч. Для промислової реалізації це відповідає використанню вертикального реактора значної висоти, у якому збільшується

лише довжина ізотермічної зони, тоді як ділянки нагрівання та охолодження можуть залишатися практично незмінними.

З урахуванням не лише технічних, але й економічних факторів, найбільш доцільним для практичного впровадження визнано режим магнетизуючої обробки матеріалу, що містить помірну кількість вуглецю, у щільному рухомому шарі без додаткової подачі газової суміші монооксиду та діоксиду вуглецю, у вертикальному реакторі за помірно високої температури протягом кількох хвилин після попереднього нагрівання сировини в режимі гравітаційно-падаючого шару.

#### 4.4. Дослідження процесів карботермічного самовідновлення дисперсних залізографітових відходів

Оскільки дисперсні залізографітові відходи є багатофазною системою, у складі якої одночасно присутні оксид заліза у двовалентному стані, оксид заліза у тривалентному стані та змішаний оксид типу шпінелі, для встановлення достовірних кінетичних закономірностей карботермічних перетворень було здійснено спеціальну серію досліджень із застосуванням модельних композицій типу «вюстит – вуглець» та «магнетит – вуглець», сформованих відповідно до методики, викладеної у другому розділі роботи.

На підставі результатів диференційно-термічного аналізу як реперні було обрано температурні рівні, що відповідають інтервалу від високих до дуже високих значень, а саме: область, близьку до однієї тисячі градусів за абсолютною шкалою Цельсія, з кількома фіксованими точками, що поступово зростають від нижньої межі зазначеного діапазону до його верхнього значення.

Експериментальні дослідження здійснювали із залученням волюмодинамічного методу реєстрації газовиділення та газохроматографічного аналізу складу газової фази. Після введення реактора в ізотермічну зону печі встановлення стаціонарного температурного режиму

відбувалося протягом декількох хвилин, після чого фіксувалося інтенсивне виділення газоподібних продуктів реакції, яке досягало максимуму на ранніх стадіях процесу. Інтегральна крива сумарного газовиділення мала характерну сигмоподібну форму, що є типовою для топохімічних реакцій із вираженою індукційною стадією.

Обробка експериментальних даних показала, що зі зростанням температури максимум швидкості газоутворення не лише зміщується у бік початку процесу, але й суттєво зростає за абсолютною величиною. За найнижчої з досліджених температур пікове значення досягалося наприкінці першої третини експериментального інтервалу і характеризувалося помірною інтенсивністю. За проміжної температури максимум спостерігався приблизно в середині першої декади хвилин із майже двократним зростанням швидкості, тоді як за максимальної температури пікове значення фіксувалося вже на початковій стадії процесу і перевищувало початковий рівень у кілька разів.

Сумарний об'єм газоподібних продуктів, що утворювалися за однаковий проміжок часу від початку реакції, істотно залежав від температури та монотонно зростав із її підвищенням: від порівняно невеликих значень за мінімальної температури до багаторазово більших об'ємів у разі максимального термічного навантаження.

Дослідження складу газової фази засвідчило, що на початковому етапі процесу вміст монооксиду вуглецю є незначним незалежно від температурного рівня, тоді як частка діоксиду вуглецю домінує. Надалі концентрація монооксиду зростає і після завершення перехідної стадії співвідношення між компонентами газової суміші стабілізується. Для всього температурного діапазону характерною є перевага монооксиду, частка якого становить приблизно три чверті об'єму газової фази, тоді як решта припадає на діоксид вуглецю. Це свідчить про перебіг процесу в умовах газозфазної нерівноваги зі зміщенням реакцій у бік утворення більш окисненого продукту.

Розрахунок швидкості вилучення кисню з твердих зразків показав її істотну залежність від температури. За мінімального термічного рівня кінетична крива має згладжений характер, тоді як за дещо вищої температури формується чітко виражений максимум. Подальше підвищення температури призводить як до зростання амплітуди цього максимуму, так і до його зміщення у бік початку процесу, причому спад швидкості після проходження пікової точки стає більш різким. Сукупність наведених закономірностей підтверджує топохімічний механізм карботермічного самовідновлення системи «оксид заліза у двовалентному стані – вуглець».

Для системи «магнетит – вуглець», на відміну від попереднього випадку, чіткого розмежування стадій переходу від магнетиту до вюститу та від вюститу до металевого заліза експериментально зафіксувати не вдалося. За всіх досліджених температур процес перебігав за подібним сценарієм: на початковій стадії спостерігалось різке зростання інтенсивності газовиділення з формуванням максимуму, величина якого монотонно збільшувалася зі зростанням температури, тоді як положення піку зміщувалося у бік початку реакції.

Після проходження максимуму інтенсивність газоутворення зменшувалася, причому темп зниження виявився менш чутливим до температурних змін, ніж у системі з вюститом. Інтегральна величина газовиділення також зростала зі збільшенням температури, і за однакового часу обробки її значення для високотемпературних режимів суттєво перевищувало відповідні величини для нижчих температур.

Оцінювання швидкостей видалення кисню зі зразків магнетитового типу показало, що температурний вплив тут менш різко виражений: навіть за найнижчого з досліджених рівнів термічного навантаження спостерігався чіткий максимум швидкості, а подальше підвищення температури призводило лише до помірному зростанню його величини. Після досягнення приблизно половини повного ступеня відновлення значення швидкостей для всіх

температур практично зближувалися, що інтерпретується як наслідок розвитку дифузійного гальмування через формування суцільного шару продуктів реакції на поверхні частинок.

Газофазний аналіз для цієї групи зразків продемонстрував якісну тотожність із результатами, отриманими для системи «вюстит – вуглець»: на початку процесу переважає діоксид вуглецю, а після проходження максимуму швидкості склад газової суміші стабілізується до завершення експерименту.

Відсутність чітко фіксованої стадії переходу магнетиту у вюстит пояснюється впливом так званої «передісторії зразка». Свіжосинтезовані зразки характеризуються високою концентрацією дефектів кристалічної ґратки на поверхні частинок, що істотно підвищує їхню реакційну здатність у топохімічних процесах. Оскільки використані у даному дослідженні матеріали мали короткий період зберігання, їхня поверхнева дефектність була значною, що сприяло інтенсифікації відновлення магнетиту ще на стадії нагрівання до робочої температури. Унаслідок цього до початку основного ізотермічного інтервалу відповідна стадія практично завершувалася, і надалі фіксувалося переважно відновлення вюститу з частковим накладанням процесів.

Не виключається також перебіг паралельних реакцій переходу магнетиту у вюстит і вюститу в металеве залізо, що призводить до суперпозиції кінетичних кривих і взаємного впливу параметрів процесу.

Металографічні дослідження частинок, загартованих на різних стадіях процесу, дали змогу наочно простежити механізм фазових перетворень. Для реакції переходу вюститу в металеве залізо характерним є початкове формування ділянок металевої фази на периферії частинок та розвиток великої системи відкритих пор. Надалі фронт відновлення поступово переміщується у глиб матеріалу, завершуючись повним перетворенням оксиду.

Магнітні вимірювання підтверджують безперервне зростання об'ємної частки металевої фази: питома намагніченість насичення збільшується від

практично нульового рівня для вихідного оксиду до помірних значень на проміжних стадіях і до дуже високих величин за повного відновлення.

Для системи, що містить магнетит, початкове значення питомої намагніченості відповідає типовому рівню для цієї фази. У процесі відновлення спостерігається накладання стадій переходу магнетиту у вюстит та вюститу в металеве залізо, що підтверджується одночасною присутністю всіх трьох фаз у структурі зразків. На завершальних стадіях залишаються лише вюстит і метал, аж до повного зникнення оксидної складової.

На початку процесу питома намагніченість різко зменшується внаслідок руйнування магнітної структури магнетиту, після чого поступово зростає і досягає значень, характерних для майже чистого металевого заліза.

Отже, високі магнітні характеристики залізграфітових відходів після високотемпературної обробки можуть бути зумовлені як присутністю магнетиту, так і формуванням металевого заліза. Процес, що забезпечує відновлення всіх оксидів заліза до металевої фази за рахунок вуглецю, який міститься безпосередньо в матеріалі, за своєю фізико-хімічною суттю є карботермічним самовідновленням.

#### 4.5. Топокінетичне моделювання процесу карботермічного самовідновлення

Загальновизнаним є положення, згідно з яким у випадку перебігу хімічного перетворення за участю кількох агрегатних станів реагентів елементарні стадії реакції локалізуються переважно в області міжфазного контакту. У зв'язку з цим процес, що розглядається в межах даного дослідження, за своєю фізико-хімічною суттю належить до класу топохімічних реакцій.

Сучасні уявлення топохімії трактують подібні процеси як такі, що реалізуються за двостадійним механізмом. На початковій стадії взаємодії газоподібного реагенту з твердою фазою відбувається формування первинних

зародків продукту на поверхні частинок вихідної речовини, їх подальше зростання та коалесценція з утворенням суцільних мікроділянок нової фази.

На наступній стадії формується безперервна тонка оболонка продукту реакції, яка покриває всю активну поверхню твердої частинки, після чого фронт хімічного перетворення поступово просувається у внутрішні шари реагенту. Така еволюція морфології системи супроводжується закономірним зниженням швидкості процесу, зумовленим одночасною дією двох факторів: зменшенням площі відкритої реакційної поверхні та зростанням дифузійного опору, пов'язаного з нарощуванням товщини шару твердого продукту.

Оскільки фізико-хімічні механізми, що домінують на різних стадіях, істотно відрізняються, спроби описати перебіг усього процесу єдиним узагальненим кінетичним рівнянням неминуче призводять до необхідності введення коригувальних коефіцієнтів. При цьому такі коефіцієнти фактично виконують функцію математичної апроксимації експериментальних кривих, а не відображають реальний механізм елементарних актів взаємодії.

Відповідно до домінуючої концепції фізичної хімії металургійних процесів, відновлення оксидів заліза твердим вуглецем реалізується за участю газоподібного проміжного відновника, тобто має газотвердофазну природу. У зоні реакції одночасно присутні тверді та газові реагенти, що обумовлює необхідність застосування топохімічного підходу для інтерпретації експериментальних результатів карботермічного самовідновлення.

Як теоретичну основу кінетичного аналізу в даній роботі було прийнято положення про топохімічний характер процесу. Кожен експериментальний цикл умовно поділявся на дві стадії: першу, що характеризується зростанням швидкості реакції внаслідок збільшення ефективної реакційної поверхні, та другу, для якої типовим є поступове зменшення швидкості через її скорочення. Перша стадія відповідає малому ступеню перетворення і може бути класифікована як початкова, тоді як друга є основною. Границею між ними вважали момент досягнення максимальної швидкості процесу.

Для опису початкової стадії було використано модель збереження кількості центрів зародкоутворення, якій відповідає кінетичне співвідношення, відоме в літературі як рівняння Рогінського–Шульца. Згідно з цією моделлю, швидкість процесу пропорційна ступеню перетворення твердої речовини, піднесеному до дробового степеня, що відображає сферичний характер росту зародків нової фази за незмінної кількості активних центрів на поверхні частинок.

Відповідність експериментальних даних зазначеному рівнянню перевіряли шляхом побудови залежностей між миттєвою швидкістю процесу та степеневою функцією ступеня перетворення. Для обох типів зразків у всьому дослідженому температурному інтервалі отримані залежності мали лінійний характер, що підтверджує адекватність використання моделі Рогінського–Шульца для опису початкової стадії карботермічного самовідновлення.

У межах такої інтерпретації вважається, що кількість центрів зародкоутворення на поверхні твердого реагенту залишається сталою протягом усього інтервалу початкової стадії, тоді як самі зародки ростуть за законом, близьким до сферичного.

Кут нахилу лінійної залежності, отриманої в зазначених координатах, інтерпретується як константа швидкості процесу в рамках моделі Рогінського–Шульца. Такі константи були визначені для обох типів зразків за всіх досліджених температурних режимів.

Порівняльний аналіз показав, що для системи типу «вюстит – вуглець» температурна чутливість константи швидкості істотно вища, ніж для системи «магнетит – вуглець». Водночас у координатах, що відповідають логарифму константи швидкості та оберненій абсолютній температурі, експериментальні точки для обох матеріалів лягають на прямі лінії. Це дозволяє трактувати процес як такий, що підпорядковується експоненціальній температурній

залежності типу Арреніуса, та визначати для нього значення уявної енергії активації.

Таблиця 4.2

Значення констант швидкості процесу в рівнянні Рогінського-Шульца

| t, °C | FeO+C                |       | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +C |       |
|-------|----------------------|-------|-----------------------------------|-------|
|       | k                    | lgk   | k                                 | lgk   |
| 970   | $8,70 \cdot 10^{-4}$ | -3,06 | $1,35 \cdot 10^{-2}$              | -1,87 |
| 990   | $1,66 \cdot 10^{-3}$ | -2,78 | $1,84 \cdot 10^{-2}$              | -1,74 |
| 1030  | $7,49 \cdot 10^{-3}$ | -2,13 | $2,39 \cdot 10^{-2}$              | -1,52 |
| 1050  | $1,22 \cdot 10^{-2}$ | -1,91 | $3,89 \cdot 10^{-2}$              | -1,41 |

Значення енергії активації, визначені відповідно до методики, викладеної в роботі [102], становили: для модельної системи типу «вюстит – вуглець» — приблизно чотириста п'ятдесят два кілоджоулі на моль, а для системи «магнетит – вуглець» — близько ста дев'яноста семи кілоджоулів на моль.

Використані індекси першої групи та другої групи вказують на те, що відповідні значення енергії активації відносяться до зразків, які містять монооксид заліза з вуглецем та магнетит з вуглецем, і характеризують саме початкову стадію перебігу процесу.

Отримані результати свідчать про принципову відмінність механізмів, що лімітують швидкість реакції на першій стадії. Для системи на основі вюститу перебіг процесу, очевидно, контролюється швидкістю кристалохімічних перетворень у твердій фазі, тоді як для системи з магнетитом визначальним чинником є швидкість газифікації вуглецю з утворенням газоподібного відновника.

На підставі лінійних залежностей, побудованих у координатах логарифма константи швидкості та оберненої абсолютної температури, були визначені так звані передекспоненціальні множники для обох систем. Для зразків типу «вюстит – вуглець» ця величина становила близько двох цілих і тридцяти шести сотих, помножених на десять у четвертому степені, а для зразків типу

«магнетит – вуглець» — приблизно одну цілу і дві сотих, помножених на десять у четвертому степені.

Відповідно, температурна залежність константи швидкості на початковій стадії може бути описана експоненціальними співвідношеннями арреніусівського типу, у яких показник експоненти містить від'ємне відношення енергії активації до добутку універсальної газової сталої та абсолютної температури. Для системи «вюстит – вуглець» у показнику експоненти фігурує величина, близька до чотирьохсот п'ятдесяти двох кілоджоулів на моль, а для системи «магнетит – вуглець» — величина порядку ста дев'яноста семи кілоджоулів на моль.

Аналогічні співвідношення можуть бути записані й для швидкості процесу в рамках моделі Рогінського–Шульца, оскільки вона безпосередньо пропорційна відповідній константі швидкості. Таким чином, швидкість перетворення на початковій стадії для обох систем визначається добутком передекспоненціального множника та експоненціальної температурної функції, що враховує енергію активації.

При переході до опису процесу через ступінь перетворення твердої фази ці ж залежності зберігають свою функціональну форму, але виражаються вже через зміну частки прореагованої речовини в часі.

На другій стадії процесу, коли ріст зародків нової фази практично припиняється, а фронт відновлення починає систематично просуватися вглиб частинок твердої речовини, використання моделі Рогінського–Шульца стає некоректним. У цьому випадку перебіг реакції адекватніше описується моделлю так званої «стискуваної сфери», яка передбачає поступове зменшення радіуса не прореагованого ядра частинки.

Відповідність експериментальних даних даній моделі перевіряли шляхом аналізу залежності миттєвої швидкості процесу від величини, що характеризує частку ще не перетвореного об'єму частинки, піднесену до степеня дві

третини. У разі виконання цієї моделі відповідна кінетична крива повинна набувати лінійного вигляду.

Для обох типів зразків і для всього дослідженого температурного інтервалу були побудовані такі залежності, які дійсно виявилися близькими до прямих ліній. Тангенс кута нахилу кожної з них до осі абсцис інтерпретувався як числове значення константи швидкості процесу на другій, основній стадії перетворення.

На основі цих графічних побудов були визначені відповідні константи швидкості, узагальнені значення яких наведені в таблиці 4.3, що відповідає третьому підрозділу четвертого розділу дослідження.

Таблиця 4.3

Значення констант швидкості процесу, розраховані на підставі рівняння «стискуваної сфери»

| t, °C | FeO+C                 |       | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +C |       |
|-------|-----------------------|-------|-----------------------------------|-------|
|       | k                     | lgk   | k                                 | lgk   |
| 970   | 5,50·10 <sup>-3</sup> | -2,26 | 1,74·10 <sup>-2</sup>             | -1,76 |
| 990   | 7,59·10 <sup>-3</sup> | -2,12 | 2,13·10 <sup>-2</sup>             | -1,67 |
| 1030  | 1,24·10 <sup>-2</sup> | -1,91 | 2,94·10 <sup>-2</sup>             | -1,53 |
| 1050  | 1,52·10 <sup>-2</sup> | -1,82 | 3,23·10 <sup>-2</sup>             | -1,49 |

Для системи «магнетит–вуглець» встановлено нетипову температурну залежність кінетичних характеристик: із підвищенням температури фіксується не зростання, а зниження інтегральної швидкості перебігу процесу. Подібна інверсія температурного ефекту, найімовірніше, обумовлена прогресуючим посиленням дифузійних та адсорбційно-десорбційних обмежень, сумарний внесок яких у загальний опір процесу зростає швидше, ніж вплив термічно індукованого збільшення константи елементарної хімічної реакції.

Обробка експериментальних даних у координатах Арреніуса, аналогічно до попереднього етапу досліджень, дала змогу визначити значення уявних (ефективних) енергій активації другої стадії процесу. Для системи «вюстит–вуглець» ця величина становить сто сімдесят дві цілих чотири десятих

кілоджоулів на моль, тоді як для системи «магнетит–вуглець» — сто одинадцять цілих тринадцять сотих кілоджоулів на моль.

Індекси «12» та «22» використовуються для позначення відповідних систем «вюстит–вуглець» і «магнетит–вуглець» саме на другій, тобто основній, стадії перебігу карботермічного самовідновлення.

Порівняльний аналіз числових значень енергій активації для окремих стадій процесу в обох системах, виконаний із залученням літературних джерел, дозволив встановити такі закономірності.

Для початкової стадії процесу в системі «вюстит–вуглець» енергія активації становить чотириста п'ятдесят дві цілих п'ятдесят дві сотих кілоджоулів на моль, що свідчить про лімітування швидкості перебігу реакції кристалохімічними перетвореннями в твердій фазі. Для системи «магнетит–вуглець» відповідна величина дорівнює ста дев'яноста шести цілим дев'яноста трьом сотим кілоджоулів на моль, що відповідає режиму, контрольованому реакцією газифікації вуглецю.

Для основної стадії процесу в системі «вюстит–вуглець» енергія активації зменшується до ста одинадцяти цілих тринадцяти сотих кілоджоулів на моль, що характерно для проміжного режиму, розташованого між кінетичним контролем твердофазного відновлення та обмеженням швидкістю газифікації вуглецю. У системі «магнетит–вуглець» відповідна величина дорівнює ста сімдесяти двом цілим чотирьом десятим кілоджоулів на моль, що свідчить про збереження визначальної ролі реакції газифікації вуглецю у формуванні загальної швидкості процесу.

На підставі лінійних залежностей логарифма константи швидкості від оберненої температури були визначені передекспоненціальні множники рівняння Арреніуса для другої стадії процесу. Для системи «вюстит–вуглець» цей параметр становить приблизно вісім цілих дев'ять десятих, помножених

на десять у третьому степені, тоді як для системи «магнетит–вуглець» — близько п'яти цілих семи десятих, помножених на десять у третьому степені.

Таким чином, температурна залежність констант швидкості на другій стадії в обох системах описується класичним рівнянням Арреніуса, в якому константа швидкості дорівнює добутку відповідного передекспоненціального множника та експоненціальної функції, показник якої містить від'ємне відношення енергії активації до добутку універсальної газової сталої та абсолютної температури.

Рівняння швидкості процесу для обох систем мають однакову функціональну структуру: швидкість пропорційна константі швидкості другої стадії та додатково множиться на степеневу функцію від величини, що дорівнює одиниці мінус початковий ступінь перетворення, піднесена до степеня дві третини. Після перетворення цих співвідношень до форми, безпосередньо вираженої через поточний ступінь перетворення, отримують відповідні диференціальні кінетичні рівняння для обох систем.

Принципово важливим є встановлення області коректного застосування кінетичних рівнянь, що описують першу та другу стадії процесу. Як було показано раніше, кінетичну криву карботермічного самовідновлення доцільно поділяти на дві послідовні ділянки — початкову та основну — межею між якими слугує момент досягнення максимальної швидкості реакції. Оскільки в математичному описі обох стадій фігурує параметр ступеня перетворення, було проведено спеціальний аналіз його еволюції в області, що відповідає околу максимуму швидкості.

Експериментально встановлено, що перехід процесу від початкової до основної стадії реалізується при досягненні ступеня перетворення, близького до нуля цілих тринадцяти сотих. Отже, при кінетичному моделюванні процесу на ранньому етапі доцільно застосовувати рівняння, що відповідають першій стадії, а після досягнення зазначеного рівня перетворення — співвідношення, характерні для другої стадії.

Комплекс виконаних експериментальних досліджень був орієнтований на формування узагальненої кінетичної характеристики процесу карботермічного самовідновлення залізовмісних гетерогенних матеріалів у межах вузької гранулометричної фракції, що дало змогу з високим ступенем достовірності ідентифікувати базові закономірності перебігу процесу загалом. Разом з тим, у промисловій практиці об'єктом переробки зазвичай є полідисперсні матеріали, що потребує подальшої адаптації отриманих кінетичних моделей для забезпечення цілеспрямованого формування продуктів із наперед заданими структурно-фазовими та фізико-хімічними характеристиками.

#### 4.6. Технологічна та електрофізична оцінка процесів карботермічного самовідновлення полідисперсних систем

Експериментальні дослідження було виконано на зразках залізовмісних гетерогенних матеріалів, синтезованих із проби шляхом виділення вузької гранулометричної фракції з характерним розміром частинок менше ніж чотириста мікрометрів. Сформовані таким чином зразки характеризувалися вмістом вуглецю на рівні тридцяти восьми масових відсотків та сумарною концентрацією заліза, близькою до сорока масових відсотків.

У ході експериментів зразки піддавали термічній обробці за ізотермічних режимів при температурах одна тисяча, одна тисяча двадцять п'ять та одна тисяча дев'яносто градусів Цельсія. Протягом усього експериментального циклу реєстрували комплекс параметрів, ідентичний тому, що застосовувався у попередній серії досліджень.

На підставі отриманих даних здійснювали кількісну оцінку швидкостей перебігу реакційних перетворень та ступеня відновлення матеріалу, локалізованого в реакційному об'ємі. Побудовані кінетичні криві відображали динаміку карботермічного самовідновлення залізовмісних гетерогенних матеріалів до металевого заліза (стадію металізації) за кожного з досліджуваних температурних режимів.

Аналіз отриманих залежностей свідчить про визначальний вплив температури на сумарну тривалість процесу. Зокрема, підвищення температури з однієї тисячі до однієї тисячі дев'яноста градусів Цельсія супроводжується скороченням часу повного відновлення приблизно з сімдесяти п'яти до тридцяти хвилин, тобто майже у два з половиною рази. Як і в попередніх серіях експериментів, сукупність кінетичних результатів переконливо вказує на двостадійний характер процесу.

На першій стадії відбувалося послідовне відновлення вищих оксидів заліза до вюститу, тоді як друга стадія відповідала безпосередньо формуванню металевої фази. Початковий етап характеризувався відносно високою швидкістю перебігу, після чого спостерігалось його поступове уповільнення. Перехід до металізації супроводжувався короткочасним інкубаційним періодом, який інтерпретувався як етап зародження нової фази з подальшим інтенсивним зростанням металевих включень.

Із підвищенням температури від однієї тисячі до однієї тисячі дев'яноста градусів Цельсія тривалість початкової стадії зменшувалася приблизно утричі — з п'ятнадцяти до п'яти хвилин. Водночас інкубаційний період суттєво скорочувався, і за найвищої температури експерименту перехід від відновлення вищих оксидів до стадії металізації ставав практично непомітним у часовому масштабі.

На основі експериментальних даних були також побудовані залежності миттєвої швидкості карботермічного самовідновлення від часу перебігу процесу для кожного температурного режиму. Їх аналіз засвідчив різке зростання швидкості реакції зі збільшенням температури. Узгоджене трактування кінетичних кривих показало, що максимальне значення швидкості досягається за ступеня перетворення в інтервалі від приблизно однієї чверті до трьох десятих, тобто вже після початку стадії металізації. При температурі одна тисяча дев'яноста градусів Цельсія максимальна швидкість становила близько однієї цілої нуля мілімоля на грам за хвилину, при

температурі одна тисяча двадцять п'ять градусів Цельсія — приблизно нуль цілих шістдесят дві сотих мілімоля на грам за хвилину, а при температурі одна тисяча градусів Цельсія — близько нуль цілих тридцять одна сотих мілімоля на грам за хвилину.

Для узагальнення кінетичних параметрів у межах цієї серії досліджень було застосовано метод наведених координат, який передбачає аналіз залежності ступеня відновлення від безрозмірного відносного часу. Як характеристичний часовий масштаб було прийнято відношення поточного моменту часу до часу, необхідного для досягнення приблизно дев'яностовідсоткової металізації матеріалу. Зазначений підхід був запропонований Джонсоном і Мелем та успішно апробований у низці подальших робіт.

Після виключення з аналізу початкової та інкубаційної ділянок процесу й приведення моментів початку металізації до єдиної системи координат виявилось, що відповідні кінетичні криві практично збігаються. Це свідчить про їх афінну подібність та підтверджує, що механізм процесів, які перебігають на стадії металізації, не зазнає принципових змін у досліджуваному температурному інтервалі.

Подальша обробка експериментальних результатів у координатах рівняння Рогінського–Шульца для малих ступенів перетворення та в координатах так званої «стискаючої сфери» для більш високих значень ступеня відновлення показала, що на початковій ділянці процесу кінетичні залежності лінеаризуються у першій системі координат, тоді як на основній стадії — у другій. Це ще раз підтверджує двостадійну природу карботермічного самовідновлення.

Отримані залежності дали змогу оцінити уявні енергії активації для кожної зі стадій процесу. Розрахунки було виконано за методикою, раніше застосованою для аналізу металізації оксидів заліза природним газом, яка ґрунтується на порівнянні значень констант швидкості, визначених за двох

температур, що відрізняються менш ніж на сто градусів (у даному випадку — одна тисяча та одна тисяча дев'яносто градусів Цельсія).

У результаті для початкової стадії карботермічного самовідновлення уявна енергія активації становила приблизно сто шістдесят вісім кілоджоулів на моль, тоді як для другої стадії — близько шістдесяти п'яти кілоджоулів на моль. Порівняння цих значень із результатами попередніх досліджень та літературними даними свідчить, що перший етап за своєю енергетичною природою близький до процесів зародження нової фази, тоді як другий етап відповідає переважно хімічно контрольованій стадії відновлення.

Для вивчення особливостей перебігу процесу в умовах комбінованого режиму руху дисперсного матеріалу було використано експериментальну установку, аналогічну застосованій раніше. Проба нагрівалася у гравітаційно-падаючому шарі, після чого затримувалася у магнетитовій чашці, де й відбувалося відновлення оксидів заліза вуглецем, що містився у зразку.

Експериментальні результати, отримані при температурі одна тисяча п'ятдесят градусів Цельсія, показали, що в комбінованому шарі повне відновлення до металевого заліза завершувалося приблизно за сорок дві хвилини, тоді як у випадку щільного шару для досягнення аналогічного ступеня перетворення було необхідно близько п'ятдесяти двох хвилин. При цьому, залежно від хімічного складу вихідного матеріалу, питома намагніченість насичення зростала з інтервалу двадцять п'ять – тридцять вісім ампер-метрів квадратних на кілограм до інтервалу сто десять – сто п'ятдесят ампер-метрів квадратних на кілограм, тобто приблизно в чотири рази.

З технологічної точки зору особливий інтерес становить еволюція в процесі карботермічного самовідновлення тих параметрів, які безпосередньо визначають якість одержуваного продукту, а саме питомої намагніченості насичення, питомого електричного опору та морфології частинок.

Було досліджено зміну питомої намагніченості насичення для систем «вюстит–вуглець» і «магнетит–вуглець» у широкому температурному інтервалі. Для зразка типу «вюстит–вуглець» початкове значення цього параметра становило близько чотирьох з половиною ампер-метрів квадратних на кілограм. Через п'ять хвилин від початку процесу при температурі близько одна тисяча тридцять градусів Цельсія спостерігалось його зниження майже до одиниці, що пояснюється доокисненням матеріалу в атмосфері з підвищеним вмістом вуглекислого газу та формуванням практично чистого вюститу. Надалі відбувалося різке зростання намагніченості: приблизно через двадцять хвилин вона досягала близько вісімдесяти, а через шістдесят хвилин — майже ста вісімдесяти ампер-метрів квадратних на кілограм.

За нижчої температури, близько дев'ятисот сімдесяти градусів Цельсія, зростання цього параметра було значно повільнішим: лише на тринадцятій хвилині він перевищував початкове значення, а навіть через годину не досягав вісімдесяти ампер-метрів квадратних на кілограм.

Для системи «магнетит–вуглець» також було характерне початкове зниження магнітних властивостей, зумовлене розкладом магнітного оксиду з утворенням немагнітного вюститу. Однак повне зникнення магнітних властивостей не спостерігалось, оскільки паралельно відбувався частковий розклад вюститу з утворенням металевого заліза, що частково компенсувало втрати намагніченості. Приблизно через п'ятнадцять хвилин від початку експерименту розпочинався стабільний ріст питомої намагніченості, який тривав до завершення процесу. Після однієї години обробки при температурі близько дев'ятисот дев'яноста градусів Цельсія її значення досягало приблизно дев'яноста шести ампер-метрів квадратних на кілограм, що перевищувало аналогічні показники для зразка типу «вюстит–вуглець» і свідчило про вищу реакційну здатність даної системи.

При температурі близько дев'ятисот сімдесяти градусів Цельсія процес характеризувався різким падінням магнітних властивостей на початковій

стадії, аж до майже нульових значень протягом перших п'яти хвилин, що, ймовірно, пов'язано з прискореним відновленням магнетиту до вюститу з подальшим, більш повільним відновленням останнього.

Таким чином, шляхом раціонального вибору температурно-часового режиму карботермічного самовідновлення з монодисперсної сировини залізовмісних гетерогенних матеріалів можливо цілеспрямовано отримувати продукти з наперед заданими значеннями питомої намагніченості насичення.

Зміна питомого електричного опору впродовж процесу виявилася відносно незначною, що пояснюється наявністю на початкових етапах значного надлишку графіту — матеріалу з високою електропровідністю, а також компенсацією його поступового споживання формуванням електропровідної металевої фази. Як ілюстрацію у таблиці 4.4 наведено відповідні експериментальні дані для зразків, оброблених при температурі одна тисяча п'ятдесят градусів Цельсія.

Таблиця 4.4  
Питомий об'ємний електричний опір зразків для різного часу обробки при 1050 °С

| Образец<br>τ, мин                 | Удельное электросопротивление, ρ · 10 <sup>-4</sup> , Ом·м |     |     |     |
|-----------------------------------|--|-----|-----|-----|
|                                   | 0  | 10  | 30  | 60  |
| FeO+C                             | 1,7  | 1,9 | 2,1 | 2,4 |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> +C | 1,8  | 2,0 | 2,3 | 2,7 |

### Висновки до розділу

1. Комплексне кінетичне дослідження процесу магнетизуючого випалу дисперсних залізовмісних гетерогенних

матеріалів дало змогу встановити, що термодинамічно та кінетично оптимальним температурним режимом є область близько семисот градусів Цельсія. Показано, що за вмісту вуглецю у вихідній сировині в межах п'яти–десяти масових відсотків і тривалості термічної обробки порядку семи–восьми хвилин формується продукт із максимальним рівнем магнітних характеристик. Визначальну роль у цьому відіграє специфічний склад газової фази в реакційній зоні, який сприяє селективному утворенню магнетиту. Подальше підвищення температури або збільшення часу витримки призводить до ініціювання процесу відновлення магнетиту до немагнітного оксиду заліза(II), що зумовлює деградацію магнітних властивостей одержаного матеріалу.

2. Встановлено, що тривалість технологічного циклу, необхідна для одержання продукту із заданим рівнем питомої намагніченості насичення, може бути розрахована за лінійною залежністю між цим параметром та часом термічної обробки, яка враховує початкове значення магнітних характеристик сировини та постійну швидкість їх зростання у процесі випалу.

3. Для монодисперсних систем типу «вюстит–вуглець» та «магнетит–вуглець» експериментально отримано кінетичні криві карботермічного самовідновлення в температурному інтервалі приблизно від дев'ятисот сімдесяти до однієї тисячі п'ятдесяти градусів Цельсія. Показано, що в усьому досліджуваному діапазоні температур для системи «магнетит–вуглець» практично не фіксується окрема стадія перетворення магнетиту у вюстит, що пояснюється використанням свіжоприготованих зразків із підвищеною хімічною та структурною реакційною здатністю.

4. Топохімічний аналіз результатів експериментальних досліджень у поєднанні з вивченням еволюції мікроструктури матеріалу підтвердив двостадійний механізм карботермічного самовідновлення

дисперсних залізовмісних гетерогенних матеріалів. Відповідно до встановленої схеми, початковий етап процесу адекватно описується кінетичним рівнянням Рогінського–Шульца, тоді як основна стадія узгоджується з моделлю «стискуваної сфери», характерною для реакцій, обмежених переміщенням фронту фазового перетворення всередині частинки.

5. У межах запропонованої двостадійної концепції для кожної з фаз процесу визначено константи швидкості та уявні енергії активації для систем «вюстит–вуглець» і «магнетит–вуглець», що створює кількісну основу для подальшого математичного моделювання та оптимізації технологічних режимів карботермічного відновлення.

6. Виконано комплексне дослідження електрофізичних і магнітних характеристик продуктів, отриманих у результаті карботермічного самовідновлення. Встановлено, що для всіх проаналізованих матеріалів питома намагніченість насичення зростає монотонно протягом усього перебігу процесу, досягаючи значень порядку ста сімдесяти дев'яти ампер-метрів квадратних на кілограм, тоді як об'ємний електричний опір змінюється неістотно та стабілізується на рівні приблизно двох цілих семи десятих, помножених на десять у мінус четвертому степені ом-метра.

7. На основі отриманих кінетичних рівнянь для монодисперсних систем розроблено узагальнений набір аналітичних залежностей, що дає змогу адекватно описувати кінетику карботермічного самовідновлення в умовах полідисперсного складу вихідної сировини з урахуванням розподілу частинок за розмірами.

8. Експериментально доведено, що здійснення магнетизуючого випалу та карботермічного самовідновлення дисперсних залізовмісних гетерогенних матеріалів у режимі щільного шару супроводжується істотним збільшенням часу, необхідного для

завершення відповідних фізико-хімічних перетворень. Попередній нагрів матеріалу в умовах гравітаційно-падаючого шару з подальшою обробкою у щільному шарі забезпечує значне скорочення сумарної тривалості процесу, що має важливе практичне значення для інтенсифікації та енергетичної оптимізації промислових технологій переробки залізовмісної сировини.

## Розділ 5.

Розроблення дослідно-технологічної схеми високотемпературної переробки дисперсних залізографітових відходів

5.1. Принципова технологічна схема комплексної переробки дисперсних залізографітових матеріалів

В основу формування узагальненої технологічної концепції переробки залізографітових відходів було покладено результати комплексного дослідження їх фазово-структурної організації, хімічного складу та сукупності функціональних властивостей, а також встановлені закономірності фізико-хімічних перетворень, що реалізуються у дисперсних системах зазначеного типу в умовах магнетизуючого термічного оброблення та подальшого карботермічного самовідновлення. Параметричне налаштування окремих технологічних ланок процесу здійснюється з урахуванням наперед заданого рівня електрофізичних характеристик кінцевого матеріалу, який у межах даного дослідження ідентифікується як «магнітний графіт».

Початковим елементом технологічного маршруту є приймальний бункер, корисний об'єм якого має забезпечувати акумулювання не менше ніж одного разового надходження залізографітових відходів. З огляду на домінування автомобільного транспорту в логістиці постачання, місткість цього вузла доцільно приймати на рівні не нижче семи–дев'яти тонн. Ураховуючи істотну варіабельність відходів різного походження як за хімічним складом, так і за дисперсністю, передбачено обов'язкове проведення операцій фракційного розділення, подрібнення та подальшого усереднення матеріалу.

Аналіз розподілу основних компонентів за гранулометричними класами свідчить, що переважна частка оксидів заліза зосереджена у фракціях з характерним розміром частинок менше ста шістдесяти мікрометрів, тоді як графіт переважно концентрується у крупнодисперсній частині з розміром частинок, що перевищує зазначене значення. У зв'язку з цим обґрунтовано

доцільність двофракційного розсіву з виділенням класів крупніше та дрібніше ста шістдесяти мікрметрів.

Крупна фракція може бути безпосередньо залучена до промислового використання без додаткової обробки, зокрема як антипригарна добавка для ливарних форм або як вихідна сировина для вилучення технічного графіту. Натомість тонкодисперсна фракція характеризується підвищеним рівнем магнітної сприйнятливості, що робить її перспективною для подальшої високотемпературної модифікації з метою інтенсифікації відповідних властивостей. Стабілізація параметрів як вихідної сировини, так і готової продукції досягається за рахунок багатоетапного усереднення матеріалу в спеціалізованих апаратах.

Для одержання ультрадисперсної фракції з характерним розміром частинок менше п'ятдесяти мікрметрів технологічною схемою передбачено додаткову операцію механічного подрібнення, після якої отриманий продукт також спрямовується на стадію усереднення з метою мінімізації флуктуацій складу та властивостей.

Ключовим чинником цілеспрямованого підвищення магнітних характеристик залізграфітових відходів є реалізація стадії високотемпературної обробки. Саме цей етап розглядається як найбільш ефективний інструмент структурно-фазової трансформації вихідного матеріалу. Його здійснення можливе за двома принципово різними механізмами.

Перший механізм полягає у проведенні магнетизуючого випалу, за якого формується максимально можлива кількість магнетиту – оксиду заліза зі змішаним ступенем окиснення, що зумовлює високий рівень феромагнітних властивостей системи. Другий механізм передбачає відновлення оксидів заліза до металевого стану шляхом карботермічного самовідновлення, тобто внаслідок взаємодії з вуглецем, що міститься у відходах, при підвищених температурах.

Згідно з прийнятою структурою технологічного процесу, високотемпературному впливу можуть піддаватися як вихідні залізграфітові відходи, так і матеріал, що попередньо пройшов операції фракціонування та подрібнення.

Таким чином, запропонована багатоконтурна технологічна схема з розгалуженою системою матеріальних потоків забезпечує можливість цілеспрямованого отримання як магнітного графіту з варійованими електрофізичними параметрами, так і продукту з мінімальною магнітною активністю та підвищеним вмістом графітової складової. Остаточний вибір оптимальної конфігурації процесу доцільно здійснювати на підставі апробації схеми в умовах дослідно-промислової експлуатації з урахуванням техніко-економічних та енергетичних критеріїв ефективності.

## 5.2. Моделювання функціонування реактора високотемпературної обробки

Для забезпечення коректного масштабування лабораторної установки високотемпературної обробки дисперсних залізграфітових відходів до рівня дослідно-промислового агрегату необхідним є попереднє прогнозування закономірностей транспортування та теплового стану матеріалу в об'ємі реактора. Реалізація такого прогнозування можлива шляхом розроблення та використання математичної моделі процесу, яка дозволяє обґрунтовано визначити геометричні параметри апарата (довжину та внутрішній діаметр реакційної зони), а також необхідну сумарну потужність електричних нагрівальних елементів.

Графітова складова відходів характеризується пластинчасто-лускатою морфологією та підвищеною аеродинамічною «парусністю». За густини, що істотно поступається густині оксидів заліза, графітові частинки за однакового еквівалентного розміру переміщуються в газовому потоці зі значно меншою швидкістю. У зв'язку з цим при формуванні математичного опису руху

дисперсної фази як лімітуючу фракцію було прийнято саме оксидні частинки, що визначають кінематичні характеристики суміші в цілому.

Побудова моделі ґрунтувалася на результатах досліджень, які показали, що найбільш раціональним режимом транспортування залізогографітових відходів у реакторі є комбінована схема, за якої попередній нагрів і первинні фізико-хімічні перетворення відбуваються в умовах гравітаційно-падаючого шару, тоді як завершальні стадії відновлення реалізуються у щільному рухомому шарі матеріалу.

Для обґрунтування довжини окремих функціональних зон реактора було проаналізовано динаміку руху оксидних частинок у газовому середовищі в режимі вільного падіння. Рух окремої частинки в потоці газу розглядався на основі фундаментального закону динаміки, згідно з яким прискорення частинки визначається рівнодійною всіх прикладених до неї сил.

У загальному випадку на частинку діють сили аеродинамічного опору, гравітаційного тяжіння, виштовхувальна сила середовища, а також електромагнітні та інерційні складові. Однак з огляду на домінування гідродинамічних ефектів сукупність діючих факторів була зведена до трьох основних компонентів: сили лобового опору потоку, сили тяжіння та сили Архімеда.

У моделі приймалося, що густина оксидних частинок є сталою і відповідає характерним значенням для залізозмісних мінеральних фаз. Газове середовище реактора розглядалося як суміш монооксиду та діоксиду вуглецю з фіксованим співвідношенням компонентів, що відповідає умовам перебігу карботермічних реакцій.

Коефіцієнт аеродинамічного опору частинок визначався як функція безрозмірного критерію, що характеризує співвідношення інерційних і в'язкісних сил потоку. Для сферичних частинок у різних інтервалах цього критерію використовувалися емпіричні залежності, встановлені в

гідродинаміці дисперсних систем. Морфологічні дослідження показали, що оксидні частинки залізографітових відходів близькі за формою до сферичних, що обґрунтовує застосування зазначених співвідношень.

Окремо враховувалася температурна мінливість властивостей газового середовища: зі зростанням температури його густина зменшується, тоді як кінематична в'язкість зростає, причому зменшення густини відбувається інтенсивніше, ніж зростання в'язкості.

Надзвичайно важливим елементом моделі є визначення протяжності ділянки реактора, в межах якої частинки досягають термічної рівноваги з газовим середовищем. Для цього було виконано аналіз процесу їх нагрівання в гравітаційно-падаючому шарі.

Оскільки розміри окремих частинок є малими, вони розглядалися як термічно тонкі тіла, для яких внутрішні температурні градієнти є незначними. Тепловий баланс формувався на основі рівності зміни внутрішньої енергії частинки та сумарного теплового потоку, що надходить до неї внаслідок конвективного та променистого теплообміну.

Середня теплоємність частинок визначалася з урахуванням їх фазового складу, представленого сумішшю оксидів дво- та тривалентного заліза, з відповідним ваговим урахуванням молярних мас компонентів.

Геометричні параметри частинок задавалися через еквівалентний сферичний діаметр, що дозволяло аналітично описати їхню поверхню теплообміну та об'єм.

Конвективний тепловий потік визначався пропорційно коефіцієнту тепловіддачі, площі поверхні частинки та різниці температур між газовим середовищем і твердою фазою. Сам коефіцієнт тепловіддачі встановлювався через безрозмірний критерій Нуссельта, який, у свою чергу, пов'язувався з критерієм Рейнольдса за відомою кореляційною залежністю для обтікання сферичних частинок у ламінарно-перехідному режимі.

Променистий теплообмін оцінювався за законом теплового випромінювання абсолютно чорного тіла з урахуванням ефективного коефіцієнта чорноти поверхні частинок. Проте внаслідок надзвичайно малого кутового коефіцієнта випромінювання в реальних умовах реактора внесок цього механізму в загальний тепловий баланс було визнано неістотним і надалі ним знехтували.

У підсумку математичний опис нагрівання частинок було зведено до диференційного співвідношення, що пов'язує зміну їх температури з координатою вздовж висоти реактора за умови заданого температурного профілю газового середовища.

Оскільки реальний розподіл температури вздовж реактора є складним і визначається конструкцією термостабільної зони, параметрами нагрівачів та тепловими втратами, у розрахунках він задавався у табличній формі. Аналогічним чином описувалася зміна густини та в'язкості газової фази.

Таким чином, математична модель процесу базувалася на поєднанні двох взаємопов'язаних блоків: опису кінетики руху частинок через залежність коефіцієнта опору від режиму обтікання та опису їх нагрівання в неоднорідному тепловому полі реактора.

Розв'язання відповідної системи рівнянь було здійснено з використанням обчислювальної техніки. Метою чисельного аналізу було визначення довжини шляху, який проходять частинки до моменту досягнення температури термостабільної зони, а отже – оптимальної протяжності ділянки реактора, де реалізується режим гравітаційно-падаючого шару, та обґрунтування режиму подачі вихідного матеріалу для досягнення максимальної продуктивності установки.

Під час вибору діапазону розмірів частинок враховувалося, що основна маса оксидної складової відходів має характерний розмір до ста шістдесяти мікрометрів.

Результати чисельного експерименту дозволили встановити залежність коефіцієнта аеродинамічного опору від режиму течії, максимальні швидкості руху частинок різного діаметра, характер їх прискорення, а також еволюцію температури вздовж траєкторії руху в реакторі.

Було показано, що навіть за максимально можливих значень швидкості руху газу режим обтікання частинок залишається в області малих чисел Рейнольдса, що підтверджує коректність застосування емпіричних залежностей для ламінарного та перехідного режимів.

Аналіз кінематичних характеристик засвідчив, що швидкість руху частинок визначається насамперед їхнім діаметром і фізичними властивостями газового середовища, тоді як температура в термостабільній зоні відіграє другорядну роль. У початковій частині реактора спостерігається інтенсивний розгін частинок, далі – зона помірного уповільнення, зумовлена зростанням в'язкості газу, після чого швидкість стабілізується.

Для дрібнодисперсних частинок ці три ділянки виражені чітко, тоді як для частинок великого розміру зона гальмування практично зникає, а максимальна швидкість може не досягатися навіть при вході в термостабільну область.

Нагрівання частинок також суттєво залежить від їх діаметра: дрібні частинки досягають заданої температури значно швидше, ніж крупні. На основі розрахунків встановлено, що для фракції з розміром частинок менше ста шістьдесяти мікрометрів довжина зони гравітаційно-падаючого шару повинна становити не менше приблизно одного метра для забезпечення прогріву до температури близько тисячі градусів Цельсія.

Оцінений коефіцієнт тепловіддачі перебуває в інтервалі від однієї до трьох тисяч ват на квадратний метр на кельвін, що відповідає інтенсивному конвективному теплообміну в умовах реактора.

Отримані результати були покладені в основу проектування технологічного процесу та апаратурного оформлення відновної обробки

дисперсних залізграфітових відходів. Зокрема, обґрунтовано необхідність попереднього виділення фракції з розміром частинок менше ста шістдесяти мікрометрів, а також встановлено вимоги до швидкості подачі матеріалу в реактор, яка повинна забезпечувати реалізацію гравітаційно-падаючого режиму на початковій ділянці з подальшим переходом у режим щільного рухомого шару для ефективного проведення магнетизуючого випалу або карботермічного самовідновлення.

### 5.3. Структурно-функціональна схема експериментально-виробничої дільниці та аналіз режимів її роботи

Для забезпечення одержання продукту з наперед заданими функціональними характеристиками з дисперсних залізграфітових відходів, що відзначаються значною мінливістю хімічного складу та гранулометричного розподілу, обов'язковим етапом технологічного циклу має бути їх попереднє фракціонування та збагачення. Залежно від цільових показників електрофізичних, магнітних і структурних властивостей кінцевого матеріалу визначальною стадією переробки може виступати або магнетизуючий випал, або відновна високотемпературна обробка за механізмом карботермічного самовідновлення.

Підвищення відтворюваності та стабільності експлуатаційних параметрів готової продукції досягається шляхом селективного розділення термічно обробленої сировини на магнітну та немагнітну складові з наступним контрольованим змішуванням цих фракцій у строго регламентованому масовому співвідношенні.

З урахуванням наведених принципів на виробничих потужностях ВАТ «Маркограф» (м. Маріуполь) було створено дослідно-промислову лінію комплексної переробки дисперсних залізграфітових відходів металургійного комбінату «Азовсталь». Лінія була оснащена приймальним бункером об'ємом п'ять кубічних метрів, виконаним у вигляді металевої зварної конструкції прямокутної конфігурації з конічним днищем, патрубками для завантаження

та вивантаження матеріалу, а також системою аспірації. Проектна місткість бункера забезпечувала приймання сировини з автомобільного транспорту вантажопідйомністю до дев'яти тонн. Для запобігання злежуванню та утворенню склепінь на бічній стінці конструкції було змонтовано вібраційний пристрій.

Дозоване вивантаження відходів здійснювалося за допомогою чотирикамерного шлюзового затвора з електромеханічним приводом. Подальше фракціонування матеріалу реалізовувалося на механічному ситі з електроприводом, обладнаному сіткою з розміром отворів 0,16 міліметра. Крупнодисперсна фракція транспортувалася у флотаційний апарат, тоді як дрібнодисперсна частина матеріалу подавалася шнековим живильником у високотемпературну піч шахтного типу з електричним нагрівом сумарною потужністю вісімдесят кіловат.

Реактор печі являв собою трубчасту конструкцію з нержавіючої сталі внутрішнім діаметром 210 міліметрів та товщиною стінки вісім міліметрів, розміщену у вогнетривкій цегляній кладці з додатковим теплоізоляційним прошарком між металевим кожухом та кладкою. Активна зона реактора, розташована безпосередньо в печі, мала довжину три метри, а верхня частина труби виступала за межі печі ще на один метр. Система нагріву складалася з шести спіралей з ніхромового дроту, під'єднаних за трифазною схемою через автоматизований блок керування та контролю температури, оснащений комплексом термопар.

Конструкція реактора дозволяла реалізовувати три гідродинамічні режими руху матеріалу: режим щільного рухомого шару, режим гравітаційно-падаючого шару та комбінований режим із послідовною зміною зазначених станів уздовж довжини апарата. Регулювання режиму здійснювалося шляхом синхронізації продуктивності завантажувального живильника та розвантажувального шнека-охолоджувача, керування якими відбувалося автоматично на підставі сигналів рівнемірних датчиків.

Після термічної обробки матеріал надходив на магнітний сепаратор, де здійснювався його поділ на магнітну та немагнітну складові з накопиченням у відповідних бункерах. Подальше дозування обох фракцій виконувалося ваговим дозатором із подачею до роторного змішувача-усереднювача, в якому забезпечувалося формування кінцевого продукту з необхідним рівнем магнітних характеристик. Готовий матеріал фасувався у паперову тару.

Виробнича дільниця була розміщена на чотирьох технологічних рівнях, займала площу близько ста квадратних метрів та забезпечувала продуктивність до ста кілограмів готової продукції на годину.

До введення лінії в експлуатацію було проведено серію випробувань, у ході яких фракція залізографітових відходів з розміром частинок менше 160 мікрометрів та початковою питомою намагніченістю насичення 28 ампер·метрів квадратних на кілограм пропускала через реактор у режимі гравітаційно-падаючого шару за температур 700, 800 і 900 градусів Цельсія. Експериментальні дані підтвердили, що при температурі 900 градусів досягається ступінь фазового перетворення понад 94 відсотки, що свідчить про високу ефективність та технологічну надійність установки.

У межах дослідно-промислової експлуатації було вироблено понад п'ятнадцять тонн магнітного графіту, з яких понад десять тонн передано споживачам. Факт промислового випуску підтверджено відповідною технічною документацією та актами приймальних випробувань. На основі отриманого матеріалу було виготовлено понад двадцять п'ять тонн продукції для застосування в електромагнітно-екрануючих та радіопоглинаючих композиціях.

Оцінка техніко-економічних показників засвідчила, що сумарний очікуваний річний економічний ефект від упровадження технології переробки дисперсних залізографітових відходів і використання магнітного графіту становить близько сорока п'яти тисяч гривень, що зумовлено як

раціоналізацією виробничого циклу, так і заміною дефіцитних кольорових та благородних металів у функціональних композиційних матеріалах.

### Висновки до розділу

1. Розроблено інтегровану технологічну схему переробки дисперсних залізграфітових відходів, що передбачає операції фракціонування, подрібнення та усереднення сировини з наступною високотемпературною обробкою і магнітною сепарацією продукту.

2. У процесі переходу від лабораторних досліджень до дослідно-промислової реалізації сформовано комплексну математичну модель руху частинок у гравітаційно-падаючому шарі, яка об'єднує опис кінематичних та теплових аспектів процесу.

3. Теоретичними розрахунками встановлено, що частинки з характерними розмірами від п'ятдесяти до двохсот мікрметрів досягають температур, необхідних для магнетизуючого випалу та карботермічного самовідновлення, після проходження відповідно близько семи десятих та майже одного метра активної зони реактора.

4. Визначено інтервал значень коефіцієнта тепловіддачі для системи частинка – газове середовище у суміші монооксиду та діоксиду вуглецю, який забезпечує інтенсивний та практично миттєвий прогрів дисперсної фази до температур високотемпературної обробки.

5. Обґрунтовано доцільність використання режиму гравітаційно-падаючого шару як початкової стадії комбінованої схеми руху матеріалу в реакторі з подальшим переходом до режиму щільного шару для завершення відновних або магнетизуючих перетворень.

6. Спроектовано та введено в експлуатацію дослідно-промислову лінію комплексної переробки залізграфітових відходів, на якій успішно реалізовано випуск понад десяти тонн магнітного графіту, придатного для практичного промислового застосування.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. У роботі здійснено теоретично обґрунтоване узагальнення та запропоновано принципово новий підхід до розв'язання науково-прикладної проблеми раціональної утилізації залізогографітових відходів міксерного та десульфураційного відділень металургійного виробництва, що базується на поєднанні процесів магнетизувального випалу та карботермічного самовідновлення з подальшою організацією дослідно-промислового виготовлення функціонального матеріалу з керованими електрофізичними параметрами.
2. Для всебічної характеристики дисперсних залізогографітових відходів застосовано сукупність стандартних методів визначення хімічного та гранулометричного складу, а також насипної густини, разом із спеціалізованими методами дослідження електрофізичних параметрів, зокрема питомого об'ємного електричного опору та питомої намагніченості насичення. Морфологічні й мікроструктурні особливості матеріалу вивчалися із залученням оптичної металографії та електронної мікроскопії різних типів. Крім того, розроблено оригінальні експериментальні установки та методичне забезпечення для реалізації високотемпературної обробки матеріалу в щільному, рухомому та гравітаційно-падаючому шарах із застосуванням диференційно-термічного, газохроматографічного та волюмодинамічного аналізів.
3. Уперше на основі комплексного аналізу експериментальних даних встановлено фундаментальні закономірності зміни хімічного складу (вмісту загального заліза, закису та окису заліза, вуглецю й домішкових елементів), фазового стану (співвідношення між вюститом, гематитом і магнетитом), насипної густини, питомого електричного опору та питомої намагніченості насичення залежно від гранулометричного складу дисперсних відходів міксерного та десульфураційного відділень. Показано, що зі збільшенням розміру частинок до приблизно ста

шістдесяти мікрометрів спостерігається різке зменшення питомого об'ємного електричного опору з рівня, характерного для слабопровідних дисперсних матеріалів, до значень, притаманних добре провідним композиціям, за одночасного лише незначного зниження магнітних характеристик. Подальше укрупнення частинок супроводжується стабілізацією електропровідності, але призводить до істотної деградації магнітних властивостей.

4. Дослідження морфології та мікроструктури встановили, що за лускатої будови графіту оксидні фази заліза переважно формуються у вигляді сферичних включень, значна частина яких перебуває в тісному механічному зчепленні з графітовою матрицею або локалізується безпосередньо всередині графітових часток. Така мікроструктурна організація практично унеможливорює ефективне механічне або магнітне розділення графітової та оксидної складових. Уперше кількісно, з використанням магнітометричного підходу, визначено просторовий розподіл магнетиту та металевого заліза в дисперсних відходах обох технологічних підрозділів.
5. Обґрунтовано новий технологічний напрямок переробки дисперсних залізографітових відходів у матеріал із підвищеними магнітними та електропровідними характеристиками шляхом реалізації процесів магнетизувального випалу або карботермічного самовідновлення. Сформульовано систему вихідних вимог до сировини та параметрів її високотемпературної обробки, необхідних для отримання стабільних функціональних властивостей кінцевого продукту.
6. На основі аналізу кінетики магнетизувального випалу в щільному та рухомому шарах визначено температурно-часові та газодинамічні умови, за яких досягається практично повне перетворення вихідних оксидних фаз у магнітно активний стан та формується матеріал із високими показниками питомої намагніченості насичення й

електропровідності, характерними для перспективних електромагнітних наповнювачів і функціональних композицій.

7. Уперше запропоновано та експериментально реалізовано магнетизувальний випад дисперсних залізографітових відходів у гравітаційно-падаючому шарі. Показано, що за контрольованої газової атмосфери на основі оксиду вуглецю та діоксиду вуглецю процес може бути завершений упродовж кількох секунд за температури близько дев'ятисот градусів Цельсія із досягненням ступеня магнітного перетворення, що перевищує дев'яносто відсотків. Отримані закономірності стали науковою основою для проектування дослідно-промислової технології виготовлення магнітного матеріалу з дисперсних відходів.

8. За результатами диференційно-термічного аналізу встановлено температуру початку процесу металізації, яка знаходиться поблизу дев'ятисот шістдесяти градусів Цельсія з незначним відхиленням, а також уперше детально досліджено фізико-хімічні закономірності карботермічного самовідновлення в температурному інтервалі приблизно від дев'ятисот сімдесяти до тисячі дев'яноста градусів Цельсія. Топохімічний аналіз дозволив сформулювати основні кінетичні співвідношення процесу, що підтверджують його багатостадійний характер і наявність чітко виражених лімітуючих стадій масо- та теплоперенесення.

9. На підставі магнітних і електрофізичних вимірювань доведено принципову можливість одержання з дисперсних залізографітових відходів матеріалу з питомою намагніченістю насичення, близькою до характеристик чистого металевого заліза, за одночасного збереження низького питомого електричного опору, притаманного високопровідним композиційним системам.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Каненко Г.М., Носков В.А., Макогон В.Ф. Стан і перспективи утилізації залізовмісних відходів у металургійному виробництві України // Металургійна та гірничорудна промисловість. – 2001. – № 4. – С. 98–100.
2. Клягін Г.С., Ростовський В.І. Управління відходами металургійного виробництва на Донбасі // Теорія і практика металургії. – 2000. – № 6. – С. 13–14.
3. I.I.S.I. Огляд залізовмісних побічних продуктів виробництва чавуну та сталі // Steel Times. – 2004. – Vol. 222, № 11. – P. 431–432.
4. Гуров Н.І., Рибалко В.А., Зінякін Є.М. Розробка технології переробки графітовмісних металевих відходів на металургійних заводах // Заготівля і переробка вторинних чорних металів. – М., 1980. – Вип. 8. – С. 16–24.
5. Гуров Н.І., Федотов А.А. Визначення обсягу ресурсів графіту в графітовмісних відходах металургійних заводів та ефективність їх використання // Сталь. – 1982. – № 11. – С. 16–18.
6. Лобас М.Я., Кабанов М.В., Маслов В.О. Промислове виробництво графіту та графітових препаратів на Маріупольському графітовому комбінаті // Хімічна промисловість України. – 1994. – № 4. – С. 49–54.
7. Мещерякова Н.І., Корякова О.Ф. Утилізація залізовмісних відходів під час виробництва окатишів за кордоном // Бюлетень ЦНДІЧМ. – 1985. – № 9. – С. 8–15.
8. Заявка 52–35712 Японія, МКІ С22 В1/16. Метод використання металевого пилу в чорній металургії / Хаяхара Сейдзі (Японія). – № 50–111684; заявл. 17.09.75; опубл. 18.03.77.
9. Дослідження СЕСА у сфері переробки металургійних відходів // Rew. Met. – 1979. – Т. 76. – № 2. – С. 113–119.

10. Воскобойников В.Г., Кудрін В.А., Якушев А.М. Загальна металургія: Підручник для ЗВО. – 6-те вид., перероб. і доп. – М.: ІКЦ «Академкнига», 2002. – 768 с.
11. Утилізація пилів і шлаків у чорній металургії / А.І. Толочко, В.І. Славін, Ю.М. Супрун, Р.М. Хайрутдінов. – Челябінськ: Металургія, Челябінське відділення, 1990. – 152 с.
12. Шульц Л.А. Елементи безвідходної технології в металургії: Навчальний посібник для ЗВО. – М.: Металургія, 1991. – 174 с.
13. Андоньєв С.М., Філіп'єв О.І. Пилогазові викиди підприємств чорної металургії. – М.: Металургія, 1973. – 198 с.
14. Шапіро К.А. Графіт із відходів доменного виробництва. – М.; Л.: Гостгеологоиздат, 1941. – 60 с.
15. Шкавро В.Г. Дослідження доменного графіту // Вісник вищих навчальних закладів. Чорна металургія. – 1964. – № 11. – С. 29–33.
16. Шкавро В.Г. Дослідження графітового пилу, що виділяється з рідкого чавуну, у зв'язку з проблемою покращення умов праці // Проблеми інженерної охорони праці / Праці МІСіС. – М., 1970. – 36. LXIII. – С. 79–89.
17. Гуров Н.І., Федотов А.А. Ресурси графітовмісних відходів і ефективність їх використання // Продуктивність праці та економія матеріальних ресурсів у металургії. – М., 1973. – Вип. 78. – С. 39–47.
18. Вертман А.А., Самарін А.М. Властивості розплавів заліза. – М.: Наука, 1969. – 235 с.
19. Слепушова Л.І. Фактори, що впливають на перехід вуглецю в чавун // Сталь. – 1958. – № 4. – С. 298–300.
20. Дьячко Ю.П., Шайнович О.І. Порівняння різних схем подачі рідкого чавуну в сталеплавильні печі // Сталь. – 1970. – № 7. – С. 650–654.
21. Захарченко Е.В., Лопер К.Д. Генезис і морфологія спелевого графіту в чавуні доменної плавки // Нове в металографії чавуну. – Київ, 1981. – С. 70–81.

22. Явойський В.І., Ойке Г.Н. Металургія сталі. – М.: Металургія, 1973. – 540 с.
23. Юдашкін М.Я. Пиловловлювання та очищення газів у чорній металургії. – М.: Металургія, 1984. – 320 с.
24. Hutchinson William S. 54th Nat. Open Health and Basic Oxygen Steel Conf. Proc. Vol. 54. – New York, 1971.
25. Очищення відхідних газів та уловлювання неорганізованих викидів у процесі експлуатації кисневих конвертерів і дугових сталеплавильних печей: Експрес-інформація. – Сер. 22, Вип. 2. – М., 1977. – 24 с.
26. Іксанова Є.І. Боротьба з неорганізованими викидами пилу на металургійних заводах США: Оглядова інформація / Ін-т «Чорметінформації». Сер. Захист повітряного і водного басейнів від викидів металургійних заводів. – М., 1984. – Вип. 2. – 25 с.
27. Доценко А.М., Левітасов Я.М., Губа Б.М. Утилізація пилу міксерних відділень металургійних заводів // Металургійна та гірничорудна промисловість. – 1978. – № 4. – С. 73–74.
28. Доценко А.М., Левітасов Я.М., Старк С.Б. Пилогазові викиди міксерів металургійних заводів // Промислова енергетика. – 1981. – № 10. – С. 12–16.
29. Южаков Б.А., Маслов В.А. Дослідження фізико-хімічних і технологічних властивостей дисперсних залізграфітових відходів ВАТ «Азовсталь» // Вісник Приазовського державного технічного університету. – Маріуполь. – 1998. – № 6. – С. 30–34.
30. Чалих Є.Ф. Технологія вуглеграфітових матеріалів. – М.: Металургіздат, 1963. – 304 с.
31. Веселовський В.С. Графіт із шлаку ливарного чавуну // Мінеральна сировина. – 1934. – № 4. – С. 22–25.
32. Спечені матеріали для електротехніки та електроніки / Г.Г. Гнесін, В.А. Дубок, Г.Н. Братерська та ін. – М.: Металургія, 1981. – 344 с.

33. Тульчинський Л.Н. Особливості магнітних вимірювань порошків // Порошкові магнітні матеріали: Зб. наук. праць / ІПМ АН УРСР. – Київ, 1984. – С. 117–127.
34. Порошкові магнітні матеріали / За ред. Л.Н. Тульчинського. – Київ: ІПМ АН УРСР, 1984. – 142 с.
35. Маслов В.А., Мирошникова Є.М. Вплив магнетизувального випалу на властивості магнітного графіту // Порошкові магнітні матеріали: Зб. наук. праць / ІПМ АН УРСР. – Київ, 1990. – С. 10–14.
36. Маслов В.А., Трофимова Л.А., Пустовалов Ю.П. Магнетизувальний випал залізграфітових відходів у щільному рухомому шарі // Вісник Приазовського державного технічного університету. – Маріуполь, 1999. – № 8. – С. 29–31.
37. Лівшиц Б.Г., Крапошин В.С., Липецький Я.Л. Фізичні властивості металів і сплавів. – М.: Металургія, 1980. – 320 с.
38. Кармазін В.І., Кармазін В.В. Магнітні методи збагачення. – М.: Недра, 1978. – 255 с.
39. Кармазін В.І. Сучасні методи магнітного збагачення руд чорних металів. – М.: Госгортехиздат, 1962. – 187 с.
40. Деркач В.Г., Копичев П.А. Спеціальні методи збагачення корисних копалин. – М.: Металургіздат, 1956. – 344 с.
41. Маслов В.А., Трофимова Л.А. Магнітні властивості залізграфітових відходів металургійного виробництва залежно від різних параметрів // Вісник Приазовського державного технічного університету. – Маріуполь, 2000. – № 9. – С. 37–39.
42. Маслов В.А., Южаков Б.А. Нетрадиційні методи переробки та використання дисперсних залізграфітових відходів металургії // Вісник Приазовського державного технічного університету. – Маріуполь. – 2000. – № 10. – С. 285–288.

- 43.Магнітний композиційний порошок із відходів виробництва / В.А. Маслов, Е.А. Капустін, Т.Ф. Маслова та ін. // Порошкові магнітні матеріали. – Київ: ІПМ АН УРСР, 1987. – С. 29–33.
- 44.Маслов В.О. Композиційні матеріали на основі залізографітових відходів металургійного виробництва // Хімічна промисловість України. – 1994. – № 4. – С. 54–60.
- 45.Заявка 58–223610 Японія, МКІ S01В. Спосіб регенерації лускатого графіту з пилу.
- 46.А.с. 1482749 СРСР В22С3/00. Склад для отримання захисного покриття.
- 47.Скребцов А.М., Дан Л.А., Павлюк Б.А. Вплив різних компонентів мастил чавунних виливниць на взаємодію з поверхнею сталевого зливка // Процеси розливання сталі та якість зливка: Зб. наук. праць / АН УРСР ІПЛ. – Київ, 1989. – С. 107–109.
- 48.Залізовуглецевий брикет оптимального складу / В.В. Ожогін, В.В. Климанчук, І.Н. Фентісов, А.А. Томаш, С.Г. Чернова // Вісник Приазовського державного технічного університету. – 2004. – № 14. – С. 26–29.
- 49.Вивчення відновлюваності шламовуглецевих брикетів / В.В. Ожогін, О.В. Жерлицина, С.Г. Чернова, І.М. Олійник // Вісник Приазовського державного технічного університету. – 2004. – № 14. – С. 30–33.
- 50.Роменець В.А., Вегман Е.Ф., Сакір Н.Ф. Процес рідкофазного відновлення // Вісник вищих навчальних закладів. Чорна металургія. – 1993. – № 7. – С. 9–19.
- 51.Фріден Р., Хансманн Т., Рот Ж. Новий процес металізації залізних руд і переробки відходів // Сталь. – 2001. – № 4. – С. 69–72.
- 52.Заявка 1096215. Японія. Спосіб і пристрій для отримання металів відновленням.