

ФІЗИЧНА ХІМІЯ ТА ТЕОРІЯ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПРОЦЕСІВ

УДК 669.054.8.002.8

©Маслов В.А.¹, Трофимова Л.А.², Дан Л.А.³

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МАГНЕТИЗИРУЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ ДИСПЕРСНЫХ ЖЕЛЕЗОГРАФИТОВЫХ ОТХОДОВ

Предложено определять содержание магнетита в железографитовых отходах с помощью магнитного метода. Разработаны устройство и методика для проведения магнитного анализа. Совместное рассмотрение результатов химического и магнитного анализов железографитовых отходов обеспечивает получение полной картины их состава.

Ключевые слова: ЖГО, магнитный анализ, магнитные свойства, напряженность магнитного поля, удельная намагниченность насыщения.

Маслов В.О., Трофимова Л.О., Дан Л.О. Методологічні особливості магнетизуючої обробки залізографітових відходів. Запропоновано визначати вміст магнетиту у залізографітових відходах за допомогою магнітного методу. Розроблені прилад і методика для проведення магнітного аналізу. Сукупний розгляд результатів хімічного та магнітного аналізів залізографітових відходів забезпечує отримання повної картини їх складу.

Ключові слова: ЗГВ, магнітний аналіз, магнітні властивості, напруженість магнітного поля, питома намагніченість насичення.

V.O. Maslov, L.O. Trofimova, L.O. Dan. Methodological features of magnetizing treatment of disperse Fe – C containing waste materials. Proposed to determine the content of magnetite in Fe – C containing waste materials by using of magnetic method. Developed a device and method for realizing of magnetic tests. Joint consideration of the results of chemical analysis and magnetic Fe – C containing waste materials provides a complete picture of their composition.

Keywords: Fe – C containing waste materials, magnetic analysis, magnetic properties, magnetic field strength, saturation magnetization.

Постановка проблемы. Металлургическое производство по степени ущерба, наносимого окружающей среде, занимает второе место среди отраслей промышленности после топливно-энергетического комплекса [1, 2]. Проблема утилизации накопившихся промышленных отходов в черной металлургии, несмотря на принимаемые меры, остается пока нерешенной.

К весьма ценным отходам металлургического производства относятся железографитовые отходы (ЖГО). Их количество по данным авторов [3, 4] составляет до 600 г/т чугуна. В общем объеме отходов металлургического предприятия отходы, содержащие графит и оксиды железа, составляют значительную часть.

Железографитовые отходы образуются на металлургических предприятиях при производстве и последующем переделе чугуна, связанных с разливкой, транспортировкой, переливами и дополнительными обработками (например, десульфурацией). Во всех этих случаях при охлаждении чугуна снижается растворимость углерода, что является одной из основных причин образования дисперсных ЖГО [5]. Они представляют собой смесь частиц чугуна, оксидов

¹ д-р техн. наук, профессор, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

² канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

³ канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет», г. Мариуполь

железа и шлака [6]. Имея в своем составе такое сочетание компонентов, ЖГО используются как для получения товарного графита, так и для разнообразных композиционных материалов, обладающих уникальным сочетанием электрофизических свойств [5, 7-10].

Анализ последних исследований и публикаций. Из всех компонентов, входящих в состав ЖГО, лишь магнетит и металлическая фаза обуславливают наличие магнитных свойств дисперсных ЖГО [11].

Известно [11], что в исходном состоянии ЖГО обладают невысоким уровнем электрофизических свойств. В работах [11, 12] показано, что магнетирующий обжиг и карботермическое самовосстановление существенно повышают уровень этих свойств. Такие изменения объясняются протеканием превращений немагнитных оксидов в магнитные при магнетирующем обжиге или в металлическое железо при карботермическом самовосстановлении.

Заданный уровень магнитных и электрических свойств может быть получен в том случае, когда в результате высокотемпературной восстановительной обработки достигается заданная степень превращения, т.е. обеспечивается строго определенное количество магнитной составляющей.

Поскольку химический анализ исследуемых материалов позволяет определять отдельно только содержание вюститита и гематита, определить содержание магнетита в ЖГО можно с помощью магнитного метода [7, 13-15]. Совместное рассмотрение результатов обоих анализов свойств ЖГО обеспечивает получение полной картины их состава.

Из различных магнитных свойств для описания ЖГО, как правило, используют структурно-чувствительное свойство – удельную намагниченность насыщения, σ_s [11, 12, 16].

Цель статьи – разработка методики и устройства для исследования магнитных свойств дисперсных ЖГО в постоянном магнитном поле.

Изложение основного материала. Измерения проводили на базе пермеаметра сильных полей баллистической установки БУ-3 с использованием специального измерительного устройства (рисунок). Устройство состояло из цилиндрического контейнера 1, выполненного из немагнитного материала, в который помещали исследуемую пробу. Контейнер был закрыт с торцов навинчивающимися полюсными наконечниками, состоящими из магнитной шайбы 2 и вставки 3, изготовленные из низкоуглеродистой стали. Измерение магнитных характеристик осуществлялось с помощью датчика намагниченности.

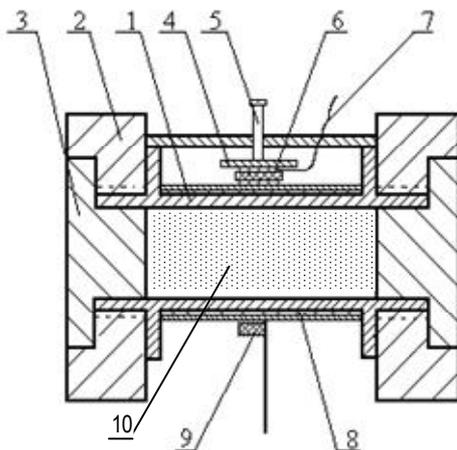


Рисунок – Измерительное устройство для определения магнитных характеристик порошков: 1 – контейнер; 2 – шайба; 3 – вставка; 4 – латунная пластина; 5 – подстроечный винт; 6 – компенсирующая катушка; 7 – выводы катушек на микроверметр; 8 – измерительная катушка; 9 – катушка для измерения напряженности магнитного поля; 10 – исследуемый дисперсный материал

Датчик состоял из измерительной 8 и компенсирующей 6 катушек. Измерительная катушка наматывалась непосредственно на стенки контейнера. Навстречу ей наматывали на эластичный каркас компенсирующую катушку. Концы катушки 7 бифилярно выведены на микроверметр Ф-191. Намагничивание контейнера с порошковым образцом осуществлялось в замкнутой цепи пермеаметра, на намагничивающие катушки которого подавался выпрямленный ток до 12 А и напряжением до 110 В, что обеспечивало насыщенные магнитные поля. При этом достигалась напряженность поля в месте установки образца до 1200 кА/м.

Контейнер подготавливали к работе следующим образом. Отвинчивали один из полюсных наконечников полностью, а другой не до конца. Внутри контейнера засыпали рассчитанную по известной величине насыпной плотности навеску исследуемого порошка, с учетом конечного объема измерительной камеры кюветы, который составлял 1,11 см³. Затем полюс-

ные наконечники завинчивали, уплотняя порошок до заданного значения. На вибростенде при ускорении 1g материал уплотнялся. Уточнение объема пробы порошка осуществляли посредством контроля расстояния между внутренними поверхностями полюсов.

Подготовленный контейнер с порошком зажимали между полюсами пермеаметра. Перед каждым определением намагниченности производили магнитную подготовку, которая заключалась в серии коммутаций при заданном значении напряженности магнитного поля. Это обеспечивало получение установившейся петли гистерезиса, вершина которой находилась в определяемой точке.

При проведении измерений в намагничивающую цепь подавался последовательно ряд возрастающих значений тока и по максимальному значению магнитного потока, фиксируемому с помощью микроберметра, определялась намагниченность насыщения пробы порошка по формуле:

$$I_s = \frac{\Delta\Phi}{S_{и} \cdot W_{и}}, \quad (1)$$

где I_s – намагниченность насыщения образца, Тл;
 $\Delta\Phi$ – магнитный поток, Вб;
 $S_{и}$ – площадь сечения измерительной катушки, $S_{и}=1,13 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$;
 $W_{и}$ – число витков измерительной катушки, $W_{и}=10$.

По этим данным рассчитывалась удельная намагниченность насыщения:

$$\sigma_s = \frac{I_s}{\gamma}, \text{ А м}^2/\text{кг} \quad (2)$$

где γ – объемная плотность порошкового образца, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Каждому полученному значению намагниченности соответствовала определенная величина напряженности внешнего магнитного поля, которая рассчитывалась по данным, полученным с помощью измерительной катушки поля и пересчитанным в А/м:

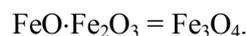
$$H = \frac{\Delta\Phi}{S \cdot W}, \text{ А/м} \quad (3)$$

Постоянная измерительной катушки составляла $S \cdot W = 196,25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2$.

По окончании измерений контейнер извлекали из пермеаметра, отвинчивали один из полюсных наконечников, материал высыпали и внутреннюю поверхность очищали от оставшихся частиц.

Относительная погрешность определения намагниченности насыщения указанным методом составляла 1,33 % при использовании для измерения магнитного потока микроберметра Ф-191, имевшего предел допускаемой основной погрешности $\pm 1\%$.

При расчете количества магнетита в ЖГО сделали допущение, что двухвалентное железо связано с трехвалентным в молекуле Fe_3O_4 :



Расчетная формула для определения количества магнетита (%):

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 = \left(\sigma_{\text{ЖГО}} - \frac{\text{Fe}_{\text{МЕТ}}}{100} \cdot \sigma_{\text{СЧУГ}} \right) \cdot \frac{100}{\sigma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}, \quad (4)$$

где $\sigma_{\text{ЖГО}}$ – удельная намагниченность насыщения железографитовых отходов, $\text{А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$;
 $\text{Fe}_{\text{МЕТ}}$ – содержание металлического железа в ЖГО, %;
 $\sigma_{\text{СЧУГ}}$, $\sigma_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ – удельная намагниченность насыщения чугуна ($\sigma_{\text{СЧУГ}} = 170 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$) и магнетита ($\sigma_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 92 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$).

После подстановки численных значений формула (4) имела вид:

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 = (\sigma_{\text{с}_{\text{ЖГО}}} - \frac{\text{Fe}_{\text{МЕТ}}}{100} \cdot 170) \cdot \frac{100}{92}. \quad (4, a)$$

После расчета по формуле (4, а) определяли количество FeO и Fe₂O₃, связанных в молекуле Fe₃O₄, пропорционально их молекулярной массе. Количество свободных вюстита и гематита определяли по разности результатов, полученных при химическом анализе ЖГО, и рассчитанных по настоящей методике.

Для расчета степени магнитного превращения по величине удельной намагниченности насыщения материала, α_{σ} , использовали формулу:

$$\alpha_{\sigma} = \frac{\sigma_{s_i} - \sigma_{s_0}}{\sigma_{s_{\text{max}}} - \sigma_{s_0}} \cdot 100\%, \quad (5)$$

- где σ_{s_0} – удельная намагниченность насыщения исходного материала, А·м²/кг;
 $\sigma_{s_{\text{max}}}$ – максимально возможная удельная намагниченность насыщения материала данного химического состава, А·м²/кг;
 σ_{s_i} – удельная намагниченность насыщения при данной степени превращения, А·м²/кг.

Выводы

Разработаны и опробованы методика и установка для определения магнитных свойств дисперсных ЖГО в постоянном магнитном поле. Установлено, что погрешность этого метода составляет 1,3 %. Предложенный метод анализа может являться основным при магнетирующей обработке дисперсных руд и материалов. Метод может быть использован для определения магнитных свойств материалов при карботермическом самовосстановлении.

Список использованных источников:

1. Каненко Г.М. Состояние и перспективы утилизации железосодержащих отходов в металлургическом производстве Украины / Г.М. Каненко, В.А. Носков, В.Ф. Макогон // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2001. – № 4. – С. 98-100.
2. Клягин Г.С. Управление отходами металлургического производства в Донбассе / Г.С. Клягин, В.И. Ростовский // Теория и практика металлургии. – 2000. – № 6. – С.13-14.
3. Гуров Н.И. Разработка технологии переработки графитосодержащих металлоотходов на металлургических заводах / Н.И. Гуров, В.А. Рыбалко, Е.М. Зинякин // Заготовка и переработка вторичных черных металлов. –1980. – Вып.8. – С.16-24.
4. Гуров Н.И. Ресурсы графитосодержащих отходов и эффективность их использования / Н.И. Гуров, А.А. Федотов // Производительность труда и экономия материальных ресурсов в металлургии. –1973. – Вып.78. – С. 39-47.
5. Утилизация пылей и шламов в черной металлургии / А.И. Толочко, В.И. Славин, Ю.М. Супрун, Р.М. Хайрутдинов. – Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение, 1990. – 152 с.
6. Маслов В.А. Структурно-морфологические особенности и электрофизические свойства дисперсных железографитовых отходов металлургического производства / В.А. Маслов, Л.А. Трофимова, Л.А. Дан // Известия ВУЗов, Черная металлургия. - 2009. – №7. – С.43-47.
7. Магнитный композиционный порошок из отходов производства / В.А. Маслов, Е.А. Капустин, Т.Ф. Маслова и др. // Порошковые магнитные материалы. – Киев: ИПМ АН УССР, 1987. – С. 29-33.
8. Лобас М.Я. Промислове виробництво графіту та графітових препаратів на Маріупольському графітовому комбінаті / М.Я. Лобас, М.В. Кабанов, В.О. Маслов // Хімічна промисловість України. – 1994. – №4. – С.49-54.
9. Маслов В.А. Новое направление переработки дисперсных железографитовых отходов металлургического производства / В.А. Маслов, Л.А. Трофимова, Л.А. Дан // Вісник Приазов. держ. техн. ун-ту: Зб. наук. пр. – Маріуполь, 2008. – Вип. №18. – С.32-36.
10. Маслов В.А. Дисперсные железографитовые отходы как сырье для получения новых мате-

- риалов / В.А. Маслов, Л.А. Трофимова, Л.А. Дан // Сталь. – 2009. – №3. – С.67-70.
11. Маслов В.А. Магнитные свойства ЖГО металлургического производства в зависимости от различных параметров / В.А. Маслов, Л.А. Трофимова // Вісник Приазов. держ. техн. ун-ту: Зб. наук. пр. – Маріуполь: ПДТУ, 2000. – Вип.9. – С.37-39.
 12. Маслов В.А. О кинетических особенностях высокотемпературной обработки дисперсных железорафитовых отходов металлургического производства / В.А. Маслов, Л.А. Трофимова, Л.А. Дан // Известия ВУЗов, Черная металлургия. – 2008. – №9. – С.53-55.
 13. Кармазин В.И. Магнитные методы обогащения / В.И. Кармазин, В.В. Кармазин. – М.: Недра, 1978. – 255 с.
 14. Кармазин В.И. Современные методы магнитного обогащения руд черных металлов / В.И. Кармазин. – М.: Госгортехиздат, 1962. – 187 с.
 15. Маслов В.А. Магнетизирующий обжиг железорафитовых отходов в плотном движущемся слое / В.А. Маслов, Л.А. Трофимова, Ю.П. Пустовалов // Вестник Приазов. гос. техн. ун-та. – Мариуполь, 1999. – № 8. – С. 29-31.
 16. Тульчинский Л.Н. Особенности магнитных измерений порошков / Л.Н. Тульчинский // Порошковые магнитные материалы: Сб. науч. тр. / ИПМ АН УССР. – Киев, 1984. – С.117-127.

Bibliography:

1. Kanenko G.M. Consisting and prospects of utilization of iron-graphite metallurgical wastes of Ukraine / G.M. Kanenko, V.A. Noskov, V.F. Makogon // Metallurgical and mining industry. – 2001. №4. — pp. 98-100. (Rus.)
2. Klyagin G.S. Management of wastes in Donbass / G.S. Klyagin, V.I. Rostov // Theory and practice of metallurgy. – 2000. – № 6. – P.13-14. (Rus.)
3. Gurov N.I. Development of technology for the processing of iron-graphite wastes in steel mills / N. Gurov, VA Rybalko, EM Zinyakin // Storing and processing of secondary ferrous metals. - 1980. – Вып.8. – P.16-24. (Rus.)
4. Gurov N.I. Resources of iron-graphite wastes and efficiency of their use / N.I. Gurov, A.A. Fedotov // Labour Productivity and economy of financial resources in metallurgy. 1973. – V.78. – pp. 39-47. (Rus.)
5. Utilization of dusts and slags in black metallurgy / A.I. Tolochko, V.I. Slavin, Y.M. Suprun, R.M. Khayrutdinov. – Chelyabinsk: Metallurgy, 1990. – 152 p. (Rus.)
6. Maslov V.A. Structural-morphological and electrophysical characteristics of disperse iron-graphite metallurgical wastes / V.A. Maslov, L.A. Trofimova, L.A. Dan // Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya. – 2009. – №7. – pp. 43-47. (Rus.)
7. Magnetic composite powder from waste / V.A. Maslov, E.A. Kapustin, T.F. Maslova and others // Powder magnetic materials. – Kiev: IPM AN USSR, 1987. – pp. 29-33. (Rus.)
8. Lobas M.J. Industrial production of graphite and graphite products at Mariupol graphite mill / M.J. Lobas, N.V. Kabanov, V.A. Maslov // Chemical Industry of Ukraine. – 1994. – № 4. – pp.49-54.(Ukr.)
9. Maslov V.A. The new way of disperse Fe – C containing waste materials utilization / V.A. Maslov, L.A. Trofimova, L.A. Dan // Visnik of Priazovsk state technical university: scientific transactions. – Mariupol, 2008. -V. №18. – pp.32-36. (Rus.)
10. Maslov V.A. Disperse Fe – C containing waste materials for the production of new materials / V.A. Maslov, L.A. Trofimova, L.A. Dan // Steel. – 2009. – № 3. – pp.67-70. (Rus.)
11. Maslov V.A. Magnetic properties of steel production Fe – C containing waste materials, according to various parameters / V.A. Maslov, L.A. Trofimova // Visnik of Priazovsk state technical university: scientific transactions. - Mariupol, 2000. – V. №9. – pp.37-39. (Rus.)
12. Maslov V.A. Kinetic characteristics of high-temperature treatment of disperse Fe – C containing waste materials / V.A. Maslov, L.A. Trofimova, L.A. Dan // Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya. – 2008. – №9. – pp. 53-57. (Rus.)
13. Karmazin V.I. Methods of magnetic concentrating / V.I. Karmazin, V.V. Karmazin. – Moscow: Nedra, 1978. – 255 p. (Rus.)
14. Karmazin V.I. Modern methods of magnetic concentration of ferrous / V.I. Karmazin. – Moscow: Gosgortekhzdat, 1962. – 187 p. (Rus.)
15. Maslov V.A. Magnetized burning of Fe – C containing waste materials in dense moving layer /

- V.A. Maslov, L.A. Trofimova, Y.P. Pustovalov // Visnik of Priazovsk state technical university: scientific transactions. – Mariupol, 1999. – V. №8. – pp.29-31. (Rus.)
16. Tul'chinskii L.N. Magnetic Measurements of Powder / L.N. Tul'chinskii // Poroshkovye magnitnye materialy (Magnetic Powders). – Kiev: IPM AN UkrSSR, 1984. – pp. 117-127. (Rus.)

Рецензент: А.М. Скрещцов
д-р техн. наук, проф. ГВУЗ «ПГТУ»

Статья поступила 12.11.2012

УДК 669.184.135

©Харлашин П.С.¹, Бакст В.Я.², Бендич А.В.³

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ ТВЁРДЫХ ТЕЛ В ЖИДКОМ РАСПЛАВЕ

Рассмотрен полный баланс массы вещества в процессе растворения твёрдого тела. На основании баланса составлены дифференциальные уравнения изменения во времени массовой и линейной скорости растворения твёрдого тела в жидкой фазе. Выведенные новые уравнения принципиально отличаются от общепринятых тем, что при наличии концентрированного раствора расчётная скорость растворения значительно больше, т.к. в них учитывается не только изменение концентрации расплава во времени, но и величина коэффициента массопереноса β . Предложенные уравнения наиболее актуальны при расчётах кинетики растворения твёрдых тел в концентрированных растворах (например, железа в железозуглеродистом расплаве, известии в шлаке и т.д.).

Ключевые слова: диффузионное плавление, твёрдое тело, расплав, коэффициент диффузии, массоперенос, концентрация, граница раздела фаз, баланс массы, линейная скорость.

Харлашин П.С., Бакст В.Я., Бендич А.В. Кінетичні особливості розчинення твердих тіл у рідкому розплаві. Розглянуто повний баланс маси речовини у процесі розчинення твердого тіла. На підставі балансу складені диференціальні рівняння зміни у часі масової і лінійної швидкості розчинення твердого тіла у рідкій фазі. Виведені нові рівняння принципово відрізняються від загальноприйнятих тим, що при наявності концентрованого розчину розрахункова швидкість розчинення значно більша, тому що в них враховується не тільки зміна концентрації розплаву в часі, але й величина коефіцієнта масопереносу. Запропоновані рівняння найбільш актуальні при розрахунках кінетики розчинення твердих тіл у концентрованих розплавах (наприклад, заліза у залізовуглецевому розплаві, вапна у шлаку, тощо).

Ключові слова: дифузійне плавлення, тверде тіло, розплав, коефіцієнт дифузії, масоперенос, концентрація, межа розділу фаз, баланс маси, лінійна швидкість.

P.S. Kharlashin, V.Y. Bakst, A.V. Bendich. Kinetic features of the dissolution of solids in the liquid melt. Consider a complete mass balance of the substance in the process of dissolution of the solid. On the basis of the balance made up differential equations change in time of mass and linear velocity of dissolution solid in the liquid phase. Derived new equations are fundamentally different from the usual in that the presence of a concentrated solution of the estimated rate of dissolution is much more, because they took into account not only the change in concentration of the melt in time, but the magnitude

¹ д-р техн. наук, професор, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Маріуполь

² канд. техн. наук, доцент, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Маріуполь

³ аспірант, ГВУЗ «Приазовський державний технічний університет», г. Маріуполь