

# ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОБЛЕМА УТИЛИЗАЦИИ ГРАФИТНОЙ СПЕЛИ НА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

*В.В. Бодряга<sup>1</sup>, Ф.В. Недопекин<sup>1</sup>, В.А. Кравец<sup>2</sup>, Насанова Ю.В.<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup> - Донецкий национальный университет, Донецк, Украина*

*<sup>2</sup> - Донбасская академия строительства и архитектуры, Макеевка, Украина*

Рассматривается экологическая проблема утилизации графитной пыли на металлургических предприятиях. Исследованы свойства графитсодержащей пыли и проведен анализ существующих технологий обогащения графитовой пыли.

## **Введение**

Экологические проблемы являются в настоящее время фактором, ограничивающим развитие чёрной металлургии. В частности, к серьёзным проблемам следует отнести загрязнение атмосферы бурым дымом - специфическим видом пыли, образующейся в ходе технологических процессов в доменных и сталеплавильных цехах [1]. Традиционным методом снижения выбросов бурого дыма является отвод выбросов от мест образования при помощи дымососа, улавливание отведённых выбросов в фильтрах и сброс очищенного газа в атмосферу [2]. Недостатком традиционного метода являются значительные капитальные и эксплуатационные затраты [1].

Кроме бурого дыма другим заметным компонентом выбросов при переливах чугуна является крупнодисперсная графитсодержащая пыль (ГСП). Графит является ценным компонентом, который широко применяется в промышленности. В настоящее время графит либо добывают из графитовой руды, либо получают при пиролизе каменного угля.

Между тем, ресурсы графитового сырья в чёрной металлургии Украины таковы, что при сборе и утилизации всех графитсодержащих отходов можно полностью обеспечить потребности, как Украины, так и России. В связи с этим практический интерес представляет вопрос о свойствах ГСП, методах её обогащения и утилизации, а также о влиянии подачи азота на количество и химический состав ГСП.

В зависимости от вида технологической операции и конкретных условий перелива металла количество и химический состав ГСП изменяются в широких пределах. Пыль, выделяющаяся при переливах чугуна, состоит в основном, из двух компонентов: крупнодисперсной графитной спели и мелкодисперсного бурого дыма. Соотношение этих компонентов зависит от типа технологической операции и конкретных условий её протекания, но в среднем, содержание графитной спели составляет 25-35% при заливке и 20-35% при сливе чугуна, а остальную часть выбросов составляет бурый дым [3].

Графитная спель с содержанием углерода более 20% является ценным сырьём для графитовых заводов, на которых из неё изготавливают высокотемпературные сухие смазки для авиационно-космической техники. При этом, чем выше содержание углерода, тем выше цена графитсодержащих отходов. Однако пыль сильно загрязнена металлом и в большинстве случаев идёт в отвал. Поэтому актуальной является проблема изучения свойств ГСП и разработка методов её обогащения по углероду с целью последующей утилизации.

## **Исследование свойств графитовой пыли**

В связи с этим практический интерес представляет вопрос о свойствах ГСП, методах её обогащения и утилизации. Исследование ГСП под микроскопом показало, что пыль неоднородна по своему составу и содержит два вида частиц, отличающихся по своим свойствам и происхождению. Это пластины графитной спели и застывшие, частично окисленные, брызги металла. Они имеют сферическую форму, большинство брызг располагаются отдельно от частиц графита, но часть брызг вкраплена в структуру пластин графитовой спели.

Значительная часть исследований проводилась в миксерном отделении конвертерного цеха металлургического комбината «Азовсталь». Исследовались свойства пыли, отобранной из бункеров циклонов ЦН-15 аспирационной системы миксеров №1 и №2 конвертерного цеха.

Исследование ГСП под микроскопом показало, что пыль неоднородна по своему составу и содержит два вида частиц, отличающихся по своим свойствам и происхождению. Это пластины графитной спели и застывшие, частично окисленные, брызги металла. На рис 1 показана фотография пыли, уловленной циклонами.

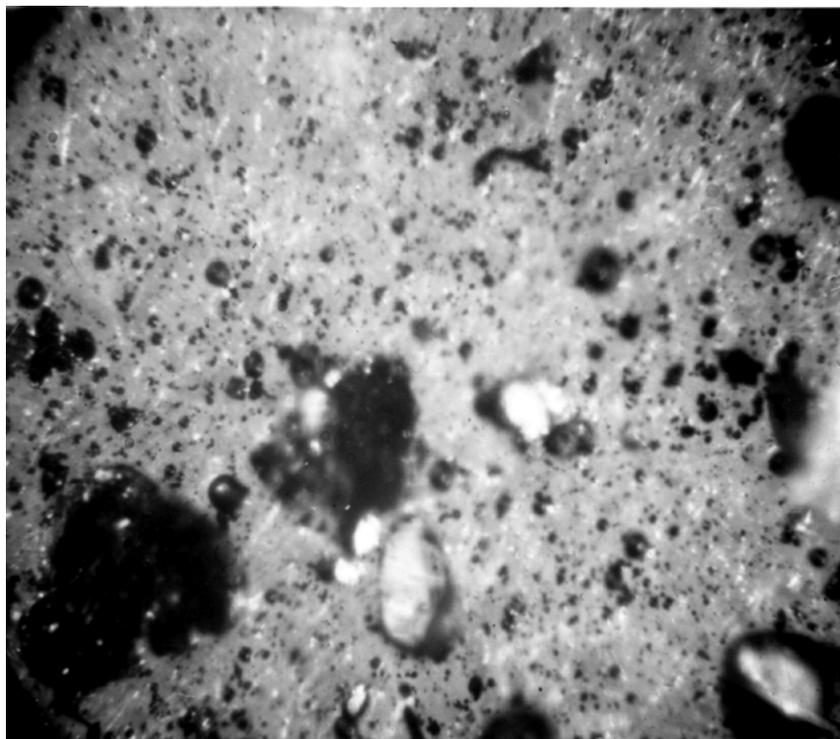


Рис. 1. Вид под микроскопом графитсодержащей пыли из бункеров циклонов ЦН-15 системы аспирации миксерного отделения ККЦ меткомбината «Азовсталь», увеличение в 18,5 раз.

Фотографии выполнены через объектив оптического микроскопа, в проходящем свете. Видно, что брызги металла имеют сферическую форму, большинство брызг располагаются отдельно от плоских частиц графита, но часть брызг вкраплена в структуру пластин графитовой спели.

Ситовый состав ГСП приведен в табл. 1. Пыль исследовалась также путём магнитной сепарации. Брызги чугуна в лабораторных условиях отделялись от графита при помощи магнита.

Из табл. 1 видно, что магнитная фракция пыли составляет более 70% по массе, а графитная спель лишь около 30% общего количества ГСП.

При этом металлические брызги сосредоточены в мелких фракциях, преимущественно менее 50 мкм, а во фракциях более 180 мкм практически отсутствуют. Среднемедианный размер брызг металла составил 72 мкм. Пластины графитной спели, напротив, сосредоточены в крупных фракциях и полностью отсутствуют во фракциях менее 63 мкм. Среднемедианный плоскостной размер пластин графита составил около 300 мкм. Среднемедианный диаметр всей пыли, уловленной циклонами, составил 135 мкм.

Наличие значительного количества металла в ГСП делает эту пыль менее ценной для графитовых заводов, которые установили дифференцированные цены на ГСП в зависимости от содержания углерода, и затрудняет её утилизацию.

Табл. 1. Ситовый состав ГСП из бункеров циклонов ЦН-15 миксерного отделения ККЦ металлургического комбината «Азовсталь»

Фракция, мм	Доля фракции, % по массе	Содержание магнитной части (чугун), % к общему количеству пыли	Содержание немагнитной части (графит), % к общему количеству пыли
+2,5	-	-	-
1,6-2,5	0,08	-	0,08
1,0-1,6	0,3	-	0,3
0,4-1,0	4,0	0,1	3,9
0,315-0,4	3,7	0,16	3,54
0,18-0,315	9,4	0,5	8,9
0,125-0,18	9,9	2,7	7,2
0,1-0,125	7,6	4,5	3,1
0,071-0,1	17,8	15,5	2,3
0,063-0,071	5,6	5,52	0,08
0,05-0,063	10,8	10,8	-
-0,05	30,82	30,82	-
<b>Всего</b>	<b>100 %</b>	<b>70,6 %</b>	<b>29,4 %</b>

В табл. 2 приведен химический состав пыли из бункеров циклонов ЦН-15 миксерного отделения ККЦ меткомбината «Азовсталь». Содержание углерода в ГСП составляет всего 11%. Основную массу ГСП составляет окисленное железо.

Исследованиями в промышленных условиях установлено, что при применении пылеподавления азотом концентрация крупнодисперсной графитсодержащей фракции в выбросах изменяется незначительно. Так, в миксерном отделении конвертерного цеха комбината «Азовсталь» концентрация ГСП перед циклонами при подаче азота снижалась на 10-15%, что сопоставимо с погрешностью измерения (при снижении концентрации бурого дыма на 85%).

Подача в ковш газообразного азота приводит к изменению химического состава графитсодержащей пыли. В табл. 2 приведены средние значения содержания различных компонентов в пыли, отобранной из бункеров циклонов ЦН-15 в миксерном отделении конвертерного цеха комбината «Азовсталь» при систематической работе установки пылеподавления азотом.

Табл. 2. Химический состав графитсодержащей пыли, уловленной циклонами ЦН-15, при сливе чугуна из миксера в ковш в миксерном отделении ККЦ меткомбината «Азовсталь»

Содержание компонентов, % по массе	Fe <sub>мет</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	C	Другие компоненты
При сливах без пылеподавления	3,3	8,4	73	1,7	2,2	11	0,4
При подаче азота с расходом 8500 м <sup>3</sup> /ч	5,0	10,2	53,1	2,0	2,1	27,5	0,1
При подаче азота и отделении брызг металла магнитом	8,58	0,8	4,51	Анализ не делался	15,5	57,7	12,91

Как видно из табл. 2, применение пылеподавления азотом приводит к значительному повышению содержания углерода в ГСП за счёт снижения доли оксидов железа. Графитовые заводы охотно принимают на переработку ГСП с содержанием углерода в пыли не ниже 20%. Графитсодержащие отходы, содержащие от 5% до 19% углерода, считаются некондиционными и принимаются по существенно сниженным ценам. Отходы, содержащие менее 5% углерода, не принимаются. То есть, улавливаемая циклонами графитсодержащая пыль, при подаче азота становится товарным продуктом, пригодным для утилизации.

Таким образом, при подаче азота произошло изменение состава ГСП. Снизилось количество мелких металлических частиц, и возросла доля графитной спели. При этом общее количество ГСП изменилось незначительно, вероятно, в результате эффекта аэродинамической завесы, препятствующей выносу из ковша мелких фракций пыли.

Одновременно при подаче азота уменьшился среднемедианный размер частиц графита с 500 мкм до 175 мкм, что можно объяснить механическим разрушением крупных и относительно непрочных пластин под воздействием струй газа.

На рис. 2 показана фотография частички графитной спели. Из фотографии видно, что графитная спель состоит из сросшихся краями и наложенных друг на друга кристаллов графита характерной гексагональной формы. На пластинах графита видны светлые вкрапления. Съемка в характеристическом излучении Fe $\alpha$  показала, что эти вкрапления содержат железо.

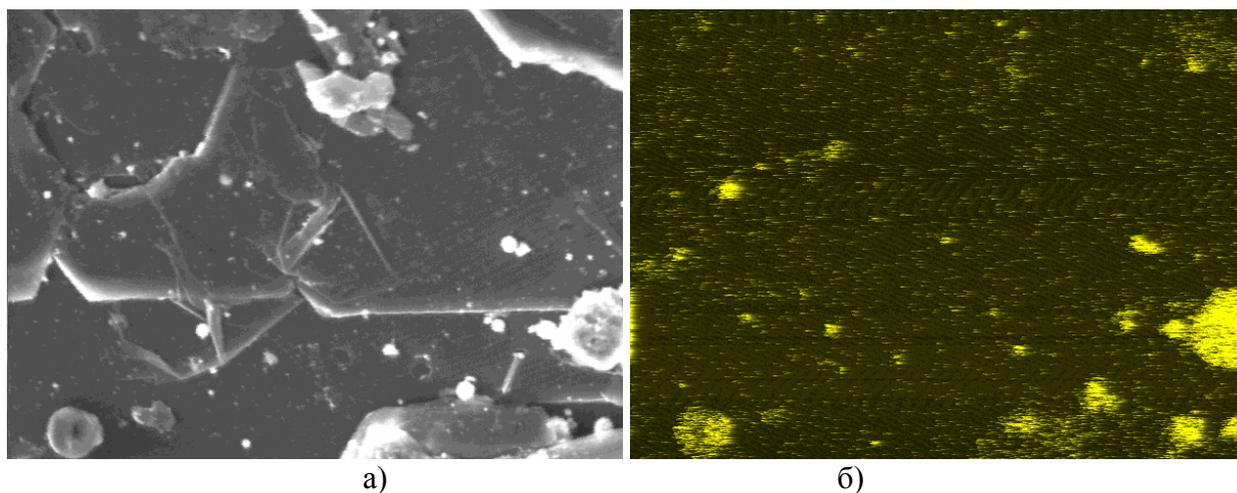


Рис. 2. Частичка графита. Фракция 140-315 мкм. РЭМ. Контраст во вторичных электронах (а), и в характеристическом излучении Fe $\alpha$  (б). Увеличение:  $\times 1500$ . Горизонтальный размер снимка соответствует размеру 90 мкм.

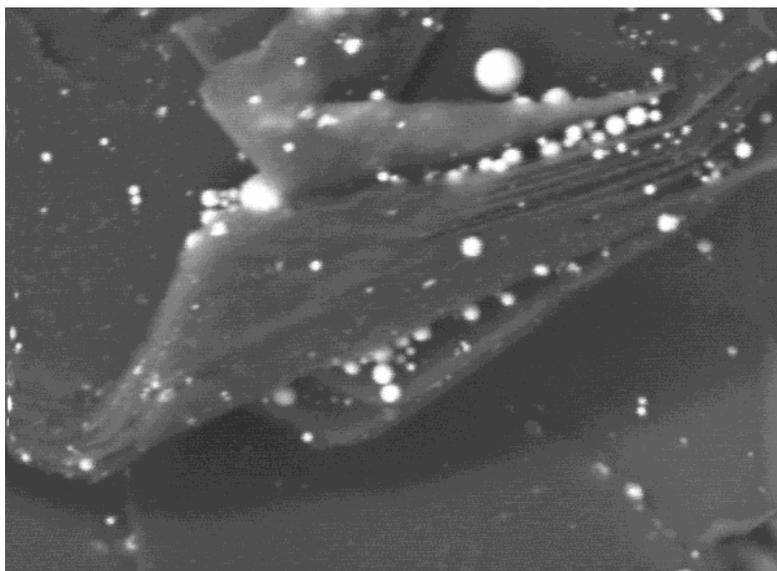


Рис. 3. Вид с ребра частички графитной спели. РЭМ. Контраст в отражённых электронах. Фракция 140-345 мкм. Увеличение:  $\times 1500$  раз. Горизонтальный размер снимка соответствует размеру 90 мкм.

На рис.3 показана частица спели, снятая с ребра. Видно, что частица состоит из нескольких слоёв кристаллического графита, между которыми имеются вкрапления металла, которые сосредоточены в неровностях рельефа. Толщина отдельных слоёв графита составляет 0,6-0,8 мкм, общая толщина пластины, состоящей из нескольких слоёв, составила 14,8 мкм, край пластины расщеплён.

Оценка распределения вкраплений показала, что они гуще расположены в местах неровностей рельефа на поверхности пластин (поры, щели, выступы на стыке кристаллов и т.д.). В то же время в местах неровностей рельефа вкрапления металла образуют скопления, вплоть до сплошного слоя, размеры скоплений могут достигать нескольких десятков мкм. Учитывая совокупность свойств можно сделать вывод, что вкрапления железа образуются на поверхности графита в результате конденсации паров железа из газовой фазы.

**Методы обогащения графитсодержащей пыли и её утилизации.** Как видно из результатов исследования свойств ГСП, основной примесью к графиту являются соединения железа, которые содержатся в пыли в двух основных формах: в виде сферических брызг чугуна и в виде микроскопических вкраплений железа на поверхности графита (преимущественно в местах неровностей рельефа пластин). Поэтому и методы обогащения ГСП также можно разделить на две группы:

1. Отделение брызг металла.
2. Уменьшение количества адсорбированного на поверхности пластин графита железа.

Отделение брызг металла можно осуществить, используя различия в свойствах графита и чугуна. Можно применить магнитную сепарацию или отделение мелких фракций ГСП, в которых содержится основная масса брызг.

Как было показано выше, применение пылеподавления азотом приводит к повышению доли графита в ГСП и снижению количества адсорбированного на частицах спели железа. За счёт подачи азота удаётся увеличить долю углерода в 2-3,5 раза. При этом содержание углерода в пыли тем выше, чем больше достигнута степень пылеподавления.

Учитывая, что крупнодисперсная фракция пыли, улавливаемая циклонами ЦН-15, содержит кроме графитной спели значительное количество застывших брызг чугуна, можно дополнительно обогатить ГСП методом магнитной сепарации. В табл. 2 приведен химический состав немагнитной фракции пыли, отделённой в лабораторных условиях от ГСП, которая была уловлена циклонами в миксерном отделении конвертерного цеха меткомбината «Азовсталь», и которая содержала первоначально 27,5% углерода (аспирационная система эксплуатировалась при систематической подаче азота на пылеподавление). При этом достигнуто повышение содержания углерода до 57,7% (табл.2).

#### **Выводы.**

- ✓ Определено, что уловленная циклонами пыль, при применении пылеподавления азотом или азотно-водным аэрозолем содержит более 30% углерода и становится товарным продуктом для графитовой промышленности.
- ✓ Обогащая уловленную пыль дополнительно, можно повысить процентное содержание углерода, что повысит доходы и решает проблему ее утилизации.

#### **Литература**

1. Кравец В. А. Подавление бурого дыма при переливах чугуна/ В.А. Кравец // Монография. – Донецк: Издательство «УкрНТЭК» – 2002–186 с.
2. Старк С. Б. Газоочистные аппараты и установки в металлургическом производстве./С. Б. Старк //— М.: Металлургия – 1990 — 400 с.
3. Андоньев С.М., Зайцев Ю.С., Филипьев О.В. Пылегазовые выбросы предприятий чёрной металлургии./ Андоньев С.М., Зайцев Ю.С., Филипьев О.В.// Харьков-Енакиево: Издательство "ЕМЗ" – 1998 – 248 с.