

**В. В. Бодряга, Ф. В. Недопекин д-р, техн. наук, профессор**  
**Донецкий национальный университет, г. Донецк**

### **ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОБЛЕМА ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ГРАФИТНОЙ СПЕЛИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЧУГУНА**

*Рассматривается экологическая проблема утилизации графитной пыли на металлургических предприятиях. Исследованы свойства графитсодержащей пыли и проведен анализ существующих технологий обогащения графитовой пыли. Уловленная циклонами пыль при применении пылеподавления азотом или азотно-водным аэрозолем содержит более 30 % углерода и становится товарным продуктом для графитовой промышленности.*

*Ключевые слова:* циклон, графитовая спель, электронный микроскоп, чугуны

#### **Введение**

Доменное производство является одним из крупных загрязнителей атмосферы. Значительное количество выбросов выделяется при выпуске чугуна из доменной печи. Выброс состоит из двух основных компонентов – крупнодисперсной графитсодержащей пыли (ГСП) и мелкодисперсного бурого дыма [1–4]. Традиционным методом снижения выбросов бурого дыма является отвод выбросов от мест образования при помощи дымососа, улавливание отведенных выбросов в фильтрах и сброс очищенного газа в атмосферу [2]. Недостатком традиционного метода являются значительные капитальные и эксплуатационные затраты [5].

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 черной 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 ее 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 ее 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 [6–8].

Графитная спель с содержанием углерода более 20 % является ценным сырьем для графитовых заводов, на которых из нее 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 идет в отвал. Поэтому актуальной является проблема изучения свойств ГСП и разработка методов ее обогащения по углероду с целью последующей утилизации.

### *Исследование свойств графитовой пыли*

В связи с этим практический интерес представляет вопрос о свойствах ГСП, методах ее 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 рисунке 1 показана фотография пыли, уловленной циклонами.

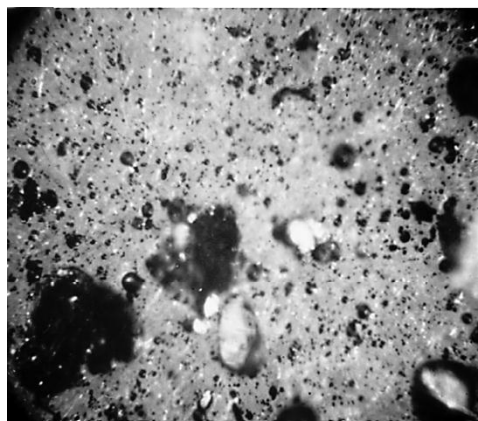


Рисунок 1 – Вид под микроскопом графитсодержащей пыли из бункеров циклонов ЦН-15 системы аспирации миксерного отделения ККЦ меткомбината «Азовсталь», увеличение в 18,5 раз

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 таблице 1. Пыль исследовалась также путем магнитной сепарации. Брызги чугуна в лабораторных условиях отделялись от графита при помощи магнита.

Из таблицы 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 ее утилизацию.

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

Таблица 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
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	–
Всего	100 %	70,6 %	29,4 %

#### *Анализ результатов эксперимента по исследованию свойств ГСП*

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 таблице 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.

Таблица 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 таблицы 2 применение пылеподавления азотом приводит к значительному повышению содержания углерода в ГСП за счет снижения доли оксидов железа. Графитовые заводы охотно принимают на переработку ГСП с содержанием углерода в пыли не ниже 20 %. Графитосодержащие отходы, содержащие от 5 % до 19 % углерода, считаются некондиционными и принимаются по существенно сниженным ценам. Отходы, содержащие менее 5 % углерода, не принимаются вообще. Таким образом, улавливаемая циклонами графитосодержащая 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 среднегеометрический размер частиц графита с 500 мкм до 175 мкм, что можно объяснить механическим разрушением крупных и относительно непрочных пластин под воздействием струй газа.

На рисунке 2 показана частица спели, снятая с ребра. Видно, что частица состоит из нескольких слоев кристаллического графита, между которыми имеются вкрапления металла. Толщина отдельных слоев графита составляет 0,6–0,8 мкм, общая толщина пластины, состоящей из нескольких слоев, составила 14,8 мкм, край пластины расщеплен.

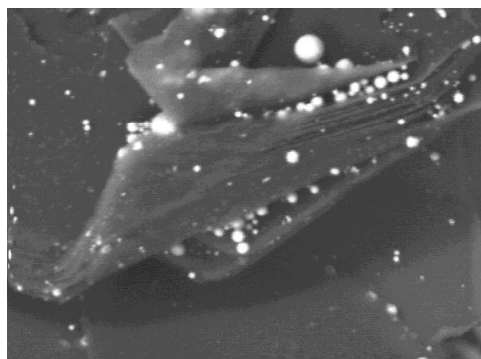


Рисунок 2 – Вид с ребра частички графитной спели. РЭМ. Контраст в отраженных электронах. Фракция 140–345 мкм. Увеличение:  $\times 1500$  раз. Горизонтальный размер снимка соответствует размеру 90 мкм

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 графитосодержащей пыли и ее 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 счет подачи азота удается 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 таблице 2 приведен химический состав немагнитной фракции пыли, отделенной 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 % (таблица 2).

### **Выводы**

1. Определено, что уловленная циклонами пыль при применении пылеподавления азотом или азотно-водным аэрозолем содержит более 30 % углерода и становится товарным продуктом для графитовой промышленности.

2. Обогащая уловленную пыль дополнительно, можно повысить процентное содержание углерода, что повысит доходы и решает проблему ее утилизации.

### **Список литературы**

- Недопекин Ф. В. Процессы переноса в период образования бурого дыма при переливах чугуна / Ф. В. Недопекин // Теория и практика металлургии. – 2003. – № 2(34). – С. 26–31.  
Nedopekin F. V. Protsessy perenosa v period obrazovaniya burogo dyma pri perelivakh chuguna (Transfer processes during red fume formation under cast iron overflow) / F. V. Nedopekin // Teoriya i praktika metallurgii. – 2003. – № 2(34). – S. 26–31.
- Недопекин Ф. В. Процессы теплопереноса в брызгах чугуна, приводящих к образованию бурого дыма / Ф. В. Недопекин // Вестник Донецкого университета. – 2002. – Вып. 2, № 1. – С. 270–275. – Серия А «Естественные науки».  
Nedopekin F. V. Protsessy teploperenosa v bryzgakh chuguna, privodyashchikh k obrazovaniyu burogo dyma (Heat transfer processes in cast iron sparks which cause red fume formation) / F. V. Nedopekin // Vestnik Donetskogo universiteta. – 2002. – Vyp. 2, № 1. – S. 270–275. – Seriya A “Yestestvennyye nauki”.
- Исследование экологической проблемы образования бурого дыма / Ф. В. Недопекин, В. А. Кравец, В. В. Бодряга и др. // Металлургическая теплотехника: сб. науч. тр. Национ. металлург. академии Украины. – Днепропетровск: Пороги, 2004. – С. 221–229.  
Issledovaniye ekologicheskoy problemy obrazovaniya burogo dyma (Ecological problem study of red fume formation) / F. V. Nedopekin, V. A. Kravets, V. V. Bodryaga i dr. // Metallurgicheskaya teplotekhnika: sb. nauch. tr. Natsion. metallurg. akademii Ukrainy. – Dnepropetrovsk: Porogi, 2004. – S. 221–229.
- Кравец В. А. Подавление бурого дыма при переливах чугуна: монография / В. А. Кравец. – Донецк: Издательство «УкрНТЭК», 2002. – 186 с.  
Kravets V. A. Podavleniye burogo dyma pri perelivakh chuguna: monografiya (Red fume suppression under cast iron overflow: monograph) / V. A. Kravets. – Donetsk: Izdatelstvo “UkrNTEK”, 2002. – 186 s.
- Алиев Г. М.-А. Устройство и обслуживание газоочистных и пылеулавливающих установок: учебник для СПТУ / Г. М.-А. Алиев. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1980. – 368 с.  
Aliyev G. M.-A. Ustroystvo i obsluzhivaniye gazoochistnykh i pyleulavlivayushchikh ustanovok: uchebnik dlya SPTU (Gas cleaning and dust collecting units facility and service: textbook for vocational and technical schools) / G. M.-A. Aliyev. – 2-ye izd. – M.: Metallurgiya, 1980. – 368 s.
- Старк С. Б. Газоочистные аппараты и установки в металлургическом производстве / С. Б. Старк. – М.: Металлургия, 1990. – 400 с.  
Stark S. B. Gazoochistnyye apparaty i ustanovki v metallurgicheskom proizvodstve (Gas cleaning apparatuses and units in metallurgical production) / S. B. Stark. – M.: Metallurgiya, 1990. – 400 s.

7. Андоньев С. М. Пылегазовые выбросы предприятий черной металлургии / С. М. Андоньев, Ю. С. Зайцев, О. В. Филиппев. – Харьков-Енакиево: Издательство «ЕМЗ», 1998. – 248 с.

Andonyev S. M. Pylegazovyye vubrosy predpriyatiy chernoy metallurgii (Powder-gas emissions of iron and steel industry) / S. M. Andonyev, Yu. S. Zaytsev, O. V. Filipyev. – Kharkov-Yenakievo: Izdatelstvo “YEMZ”, 1998. – 248 s.

8. Пылеобразование в сталеплавильных агрегатах / В. Г. Воронов, С. А. Новокрепцов, С. П. Селиванов и др. // Известия ВУЗов. Черная металлургия. – 1991. – № 3. – С. 103–105.

Pyleobrazovaniye v staleplavilnykh agregatakh (Dust formation in steel-making units) / V. G. Voronov, S. A. Novokreshchenov, S. P. Selivanov i dr. // Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya. – 1991. – № 3. – S. 103–105.

Рецензент: д-р техн. наук, проф. С. П. Висоцький, АДІ ДонНТУ.

Стаття надійшла до редакції 24.12.12

*В. В. Бодряга, Ф. В. Недопьокін*

*Донецький національний університет, м. Донецьк*

### **Екологічна проблема переробки відходів графітної піни при виробництві чавуну**

Розглядається екологічна проблема утилізації графітної піни на металургійних підприємствах. Досліджено властивості графітної піни й проведено аналіз існуючих технологій її збагачення. Вловлена циклонами піна при застосуванні пилопригнічення азотом або азотно-водним аерозолем містить більше 30 % вуглецю й стає товарним продуктом для графітової промисловості.

ЦИКЛОН, ГРАФІТНА ПІНА, ЕЛЕКТРОННИЙ МІКРОСКОП, ЧАВУН

*V. V. Bodryaga, F. V. Nedopekin*

*Donetsk National University, Donetsk*

### **Ecological Problem of Kish Graphite Waste Treatment in the Process of Pig Iron Manufacturing**

Blast-furnace process is one of the large atmosphere contaminant. There is a considerable emission rate when tapping pig iron from the blast-furnace. The emission contains two major components: coarse graphitiferous dust and fine red fume. The traditional method of reducing the emission rate is its extraction from the place of origin with the help of fume exhaust, extracted emission collection in the filters and gas discharge into the atmosphere.

There is so much kish graphite in iron and steel industry of Ukraine, that in the process of graphitiferous waste control and utilization it is possible to meet the requirements of Ukraine. Therefore, the practical interest presents the matter concerning the graphite dust properties, the methods of its concentration and utilization.

The kish graphite with carbon content more than 20 per cent is a valuable raw material for graphite processing plants where it is used for high temperature dry lubricants production for aerospace engineering. However, the higher carbon content is, the higher the graphitiferous waste cost is. Though, the dust polluted with metal in most cases is flowed to waste. That is why the problem of kish graphite properties study and the development of methods of its concentration with carbon by way of ensuing utilization is urgent.

CYCLONE, KISH GRAPHITE, ELECTRON MICROSCOPE, PIG IRON