

## ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО НАУГЛЕРОЖИВАТЕЛЯ

*Е.М. Малютина, Б.Ш. Дыскина*

Предложена технология изготовления гранулированного науглероживателя на основе графитированных или обожженных пылевидных отходов электродного производства с использованием в качестве связующего раствора поливинилового спирта (ПВС). Оптимальное соотношение пыли и связующего 70 : 30 мас. %. Получен малозольный, малосернистый карбюризатор с размерами гранул более 0,5 мм.

*Ключевые слова:* науглероживатель; графитированная и угольная пыли; гранулирование; меласса; поливиниловый спирт; карбюризатор.

### Введение

В последние годы в черной металлургии широко внедряется технология выплавки синтетического чугуна с использованием в составе шихты стального лома. В отличие от чугуна, стальные отходы, содержат значительно меньшие количества вредных примесей и включений. Возможность получения качественного синтетического чугуна при вовлечении стального лома обуславливает необходимость науглероживания расплава [1].

В работах [2, 3] показано, что для корректировки содержания углерода в производстве высокопрочного чугуна и стального литья в индукционных и электродуговых печах применяют различные углеродные материалы – науглероживатели (карбюризаторы).

В электродуговом плавлении карбюризатор подают инжекцией (вдуванием) порошкообразных материалов под струю металла при разливе в ковш, или в виде частиц размером до 10 мм – в электропечь [3]. При продувке металла порошками обеспечивается максимальный контакт вдуваемых твердых реагентов с жидким расплавом.

При выборе науглероживателя о его качестве судят по содержанию углерода и примесей, в технологическом процессе – по усвоению из него углерода расплавом. Степень насыщения жидкого металла углеродом определяется химической чистотой используемого углеродного материала без учета особенностей кристаллической структуры [6]. Однако авторы работы [4] полагают, что скорость науглероживания в большей степени зависит от совершенства его структуры и размеров кристаллитов.

Цель настоящей работы – получение гранулированных карбюризаторов с максимальным содержанием углерода и оптимальным гранулометрическим составом из углеродсодержащих пылевых отходов.

### Экспериментальная часть

Для изготовления гранулированного карбюризатора в качестве наполнителя опробованы пылевые отходы, уловленные электрофильтрами при механической обработке графитированных электродов на основе нефтяных и пековых коксов (графитированная пыль с действительной плотностью  $D_{\text{д}}$  2,18–2,22 г/см<sup>3</sup>) и обожженных угольных изделий на основе термоантрацита (угольная пыль – 1,70–1,95 г/см<sup>3</sup>). Исходя из значений действительной плотности пыли – это углеродные материалы, термообработанные при температурах 2200–2500 и 900–1000 °С, соответственно. По качеству пыли малозольные, малосернистые, с содержанием углерода 98,0–99,5 % (табл. 1) и могут быть применены в черной металлургии как карбюризаторы. Однако ситовой анализ показал, что графитированная пыль более чем на 70 % состоит из частиц размером менее 0,071 мм, угольная пыль более крупнодисперсная – на 87 % состоит из фракций +0,071 мм (табл. 2). В промышленной технологии процесс введения в жидкий расплав порошковых науглероживателей сопровождается интенсивным уносом с дымовыми газами мелких частиц, особенно с размерами менее 0,2 мм, доля которых в угольной пыли более 75 %, в графитированной – более 90 %. Кроме того, с увеличением тонины возрастает слеживаемость материалов при хранении.

Таблица 1

Характеристика проб углеродсодержащей электрофильной пыли

Пробы пыли	Зольность, %	Д <sub>и</sub> , г/см <sup>3</sup>	S, мас. %
Графитированная пыль	0,2–1,2	2,18–2,22	0,03–0,35
Угольная пыль	0,5–2,0	1,70–1,95	0,30–0,55

Таблица 2

Гранулометрический состав пылей, мас. %

Фракции, мм	Угольная	Графитированная
+0,50	4,3	1,7
–0,50+0,16	9,8	7,1
–0,16+0,09	62,3	7,2
–0,09+0,071	10,9	6,0
–0,071+0,05	2,8	63,6
–0,05	1,5	7,5

Примечание. Цифра в графе «фракции» соответствует диаметру ячеек сита, знак «+» означает, что во фракции содержатся частицы свыше указанного размера, знак «–» – менее указанного размера.

Из данных табл. 1 и 2 видно, что графитированная пыль более химически чистая (содержит меньше золы и серы) и тонкодисперсная. Одним из способов укрупнения частиц является гранулирование пылей с получением гранул размером более 0,5 мм. Для этого требуется связующее вещество, которое должно быть малосернистым, малозольным, обеспечивать формирование полигранулята, соответствующего заданным требованиям к науглероживателям. В качестве связующих опробовали мелассу и поливиниловый спирт.

Меласса (франц. melasse) (ГОСТ Р 52304–2005) – патока кормовая, отход сахарно-свекловичного производства, сиропообразная жидкость темно-бурого цвета с содержанием воды 20–25 %, углеводов 58–60 %, главным образом, сахара, легко растворима в любых соотношениях в холодной и горячей воде, имеет низкую стоимость. Меласса может быть использована как связующий материал, нетоксична, то есть является экологически чистым сырьем.

Поливиниловый спирт (ПВС) (ГОСТ 10779–78) – синтетическое ВМС. Порошок ПВС – сыпучий, легко дозируется, растворим в воде, содержит минимальное количество вредных примесей (серы, азота, летучих, водорода), большое количество ацетатных групп, дает мало золы, нетоксичен, имеет невысокую стоимость, после отверждения устойчив в воде. Известно применение ПВС в качестве связующего в литевых формах, что свидетельствует о возможности его использования в условиях промышленного производства. Из табл. 3 видно, что ПВС, в отличие от мелассы, характеризуется низкими значениями зольности и выхода летучих веществ.

Таблица 3

Основные технические характеристики ПВС и мелассы

Наименование показателей	Значения показателей	
	ПВС	Меласса
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,27–1,30	1,45
Зольность, %	0,2–0,5	6–7
Выход летучих веществ, %	Не более 5	15–24
Содержание основного вещества, %	Не менее 94	56–62
Массовая доля серы, %	0,003	0,1
pH	5–7	6–8

Опытные образцы карбюратора на основе графитированной пыли с использованием мелассы изготовили при следующих соотношениях компонентов – 80 : 20; 76 : 24; 70 : 30 (мас. %). Затем в сухую навеску пыли вводили при перемешивании при комнатной температуре заданное количество мелассы, массу тщательно перемешивали и гранулировали методом окатывания. Полученные гранулы сушили при комнатной температуре не менее суток. При нагреве до 120 °С продолжительность сушки может быть сокращена до 2 часов. Повышение температуры и увеличение продолжительности сушки приводит к повышению прочности гранул. Увеличение количе-

ства мелассы способствует образованию более крупных гранул: доля зерновых фракций (+1,0 мм) возрастает практически линейно. При соотношении пыли и мелассы 76 : 24 мас. % – полигранулят на 99 % состоит из частиц +0,5 мм; при соотношении 70 : 30 – на 100 % (табл. 4).

Таблица 4  
Гранулометрический состав опытных образцов карбюризатора на основе графитированной пыли с мелассой

Содержание мелассы, %	Размеры (мм) и количество гранул, %					
	+2	-2+1	-1+0,5	$\Sigma$ +0,5 мм	-0,5+0,071	-0,071
20	39	35,0	18,0	92	7	1
24	44	50,0	5,0	99	1	–
30	94	5,5	0,5	100	–	–

Примечание см. к табл. 2.

Экспериментально выявлено, что меласса не требует предварительной дополнительной подготовки, при загустении может быть разбавлена водой, оптимальное соотношение графитированной пыли и мелассы 75 : 25 мас. % Недостатки мелассы, как связующего: высокая зольность полученных гранул – 1,36 %, против 0,18 % с ПВС; полученные гранулы гигроскопичны, при повторной сушке теряют целостность.

Поливиниловый спирт в качестве связующего использовали в виде 10, 15 и 20 %-ных растворов, приготовленных в кипящей воде. Каждый раствор при температуре 100 °С медленно при перемешивании вводили в графитированную пыль до полного ее вовлечения. Затем массу окатывали, полученные гранулы охлаждали до комнатной температуры. ПВС имеет хорошую адгезию к графиту, образует прочные гранулы с графитированной пылью, сохраняет адгезионные свойства при многократном нагреве – охлаждении.

Ситовой анализ показал, что использование ПВС в виде 15 %-ного раствора позволило получить более 95 % гранул размером более 0,5 мм. Дальнейшее увеличение концентрации нецелесообразно, так как приводит к незначительному укрупнению гранул (табл. 5).

Таблица 5  
Гранулометрический состав образцов карбюризатора на основе графитированной пыли растворов ПВС разной концентрации

Концентрация водного раствора ПВС, %	Размеры (мм) и количество гранул, %					
	+2	-2+1	-1+0,5	$\Sigma$ +0,5 мм	-0,5+0,071	-0,071
10	21,6	19,3	27,3	68,2	31,8	–
15	70,7	16,6	6,4	95,4	4,6	–
20	78,9	10,1	7,1	96,1	3,9	–

Примечание см. к табл. 2.

После этого опробовали гранулирование с разным количеством 15 %-ного раствора ПВС (15, 20 и 30 %). Увеличение количества связующего, как и в случае мелассы, приводит к укрупнению гранулометрического состава. При количестве 30 % – получен полигранулят, полностью состоящий из частиц +0,5 мм (табл. 6). Если учесть, что используется 15 %-ный водный раствор, то содержание собственно ПВС в гранулах составляет всего 4,5 %, то есть состав гранул: 70 % графитированной пыли; 4,5 % ПВС и 25,5 % воды.

Таблица 6  
Гранулометрический состав образцов с использованием ПВС в качестве связующего

ПВС, %	Размеры (мм) и количество гранул, %					
	+2	-2+1	-1+0,5	$\Sigma$ +0,5 мм	-0,5+0,071	-0,071
15	36,6	23,3	10,6	70,5	11,8	–
20	70,7	16,6	6,4	93,7	4,6	–
30	98,9	1,0	0,1	100,0	–	–

Примечание см. к табл. 2.

## Физическая химия

Исходя из того, что промышленные углеродсодержащие пыли могут значительно отличаться по гранулометрическому составу (см. табл. 2), приготовили образцы графитированной пыли с заданным содержанием фракций  $-0,071$  мм: 10, 20, 40, 60, 80, 100 %, остальное в каждой пробе фракции  $+0,071$  мм. Каждую пробу пыли сначала перемешивали «всухую»; затем вводили свежеприготовленный 15 %-ный раствор связующего и смешивали до полного вовлечения пыли, охлаждали и отсеивали на сите 1 мм. Затем к подситной фракции ( $-1$  мм) вводили еще несколько капель горячего связующего, и снова гранулировали, охлаждали, отсеивали и так до получения 100 % гранул  $+1,0$  мм. Расчеты показали, что количество потребляемого связующего ( $Y$ , %) линейно возрастает с увеличением доли фракций  $-0,071$  мм ( $X$ , %) в соответствии с уравнением:

$$Y = 15 + 0,21X.$$

Полученный гранулированный науглероживатель – малозольный, малосернистый с размерами гранул более 1 мм (на 99,9 %). По показателям качества соответствует заданным требованиям (табл. 7). После сушки массовая доля влаги составила 0,43 %. Осушенные гранулы включают: 93,4 % графитированной пыли, 6,0 % ПВС и 0,6 % влаги. При использовании угольной пыли и ПВС получен гранулированный карбюризатор с более высоким содержанием зольных примесей и серы, но в пределах заданных норм.

Таблица 7

Оценка качества полученных карбюризаторов

Наименование показателя	Заданные требования	ГП* + 30 % мелассы	ГП + 30 %ПВС**
Массовая доля влаги, %	Не более 0,5	0,39	0,43
Выход летучих веществ, %	Не более 0,5	0,44	0,20
Массовая доля серы, %	0,01–0,4	0,047	0,04
Зольность, %	0,05–0,3	1,36	0,18
Содержание частиц размером более 1 мм, %	Не менее 95	99,5	99,9

Примечания: \*ГП – графитированная пыль; \*\* раствор ПВС 15 %-ный.

На основании проведенных экспериментов предлагается технологическая схема получения карбюризатора из графитированной пыли. Технология включает операции: приготовление раствора ПВС; дозирование пыли и раствора ПВС, смешение, гранулирование и сушку. Температурный режим технологической схемы, °С:

- приготовление раствора ПВС 90–100;
- дозирование (сухое)  $80 \pm 10$ ;
- дозирование связующего и смешение  $100 \pm 10$ ;
- гранулирование 90–25;
- охлаждение  $25 \pm 5$ ;
- сушка  $150 \pm 10$ .

Гранулы после отверждения устойчивы в воде даже при кипячении, негигроскопичны при хранении. Гранулированный карбюризатор из углеродсодержащих пылей при контакте с расплавленным металлом мгновенно распадается на тонкодисперсные частицы и полностью усваивается, в отличие от карбюризатора – дробленого графитированного или обожженного материала. Основные продукты высокотемпературного распада ПВС: вода, оксиды углерода, метан и водород [5], что обуславливает его экологическую безопасность.

Изготовление карбюризаторов на основе углеродсодержащих пылевых отходов, которые в значительных количествах вывозились на техногенные полигоны, решает как экологическую проблему утилизации пыли, так и рационального расхода сырьевых материалов.

### Выводы

С целью утилизации углеродсодержащих пылей электродного производства опробован способ гранулирования с использованием в качестве связующего растворов ПВС и мелассы. Показана предпочтительность применения 15 %-ного водного раствора поливинилового спирта.

Предложена технологическая схема получения карбюризатора из графитированной пыли: разработаны рецептура и пооперационный температурный режим. Показана экологическая безопасность предложенной технологии.

Полученный продукт – малозольный, малосернистый гранулированный карбюризатор соответствует заданным требованиям по показателям качества и усвояемости расплавом металла.

### Литература

1. Калистов, С.В. Повышение эффективности процесса науглероживания расплава при изготовлении массивных отливок ответственного назначения из синтетического чугуна: автореф. дис. ... канд. техн. наук / С.В. Калистов. – Н. Новгород, 2008. – 17 с.
2. [http://www.lityo.com.ua/elkem\\_3.html](http://www.lityo.com.ua/elkem_3.html)
3. Болховитинов, Н.Ф. Металловедение и термическая обработка / Н.Ф. Болховитинов. – М.: Машиностроение, 1965. – 505 с.
4. Панов, А.Г. К вопросу о выборе науглероживателя при производстве синтетических чугунов / А.Г. Панов, Т.В. Рогожина // Теория и практика металлургических процессов при производстве отливок из чёрных сплавов: сб. докл. Литейного консилиума № 2. – Челябинск: Челябинский Дом печати, 2007. – 56 с.
5. Сенкевич, С.И. Термопревращения поливинилового спирта / С.И. Сенкевич // ХТТ. – 2007. – № 1. – С. 12–16.
6. Шумихин, В.С. Синтетический чугун / В.С. Шумихин, П.П. Лузан, М.В. Желнис. – Киев: Наукова думка, 1971. – 157 с.

*Поступила в редакцию 25 мая 2011 г.*

## GRANULATED CARBURIZER PRODUCTION

A technique of granulated carburizer production has been suggested, based upon graphitized or baked pulverized wastes of electrode manufacture, using polyvinyl alcohol as a binder. The optimal ratio of the dust to the binder is 70 : 30 % (m/m). The low-ash, low-sulfur carburizer with granule size of more than 0.5 mm has been obtained.

*Keywords: carburizer; graphite and coal dust; granulation; molasses; polyvinyl alcohol.*

**Malyutina Elena Mikhailovna** – senior teacher, Inorganic Chemistry Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

**Малютина Елена Михайловна** – старший преподаватель, кафедра неорганической химии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.

E-mail: xelenka2003@mail.ru

**Dyskina Bariy Shakirovna** – Dr. Sc. (Techikal), Chemical technology Subdepartment, Chemistry Department, South Ural State University. 76, Lenin avenue, Chelyabinsk, 454080.

**Дыскина Бария Шакировна** – доктор технических наук, заведующий кафедрой химической технологии, химический факультет, Южно-Уральский государственный университет. 454080, г. Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, 76.