

УДК 669.162.252.468

В. А. КРАВЕЦЬ, А. А. ЛОЦМАН, А. Л. ПОПОВ

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ПРИВОДЯЩИЕ К ВЫБРОСАМ ГРАФИТА,
МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И БУРОГО ДЫМА ПРИ ПЕРЕЛИВАХ
ЧУГУНА**

Переливы чугуна сопровождаются выбросами в атмосферу мелкодисперсных кристаллов Fe_2O_3 (бурый дым), крупнодисперсной графитной пыли и монооксида углерода (СО). Эти процессы связаны и происходят в следующей последовательности. Чугун после выпуска из доменной печи охлаждается, и в его объёме образуются кристаллы графита. При переливах металла образуются брызги, содержащие в своём составе графит. В полёте, в ходе окислительных процессов, на поверхности графита образуется пузырёк СО, который взрывает каплю с образованием мельчайших вторичных брызг, выделением угарного газа и графита. Вторичные брызги сгорают с образованием бурого дыма.

переливы чугуна, графитная пыль, бурый дым, взрыв капель**ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ И ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Переливы чугуна из ёмкости в ёмкость являются распространённой технологической операцией в чёрной металлургии. При этом происходят физико-химические процессы, приводящие к выбросам в атмосферу мелкодисперсных кристаллов Fe_2O_3 (бурый дым), крупнодисперсной графитной пыли и монооксида углерода (угарный газ). Выбросы твёрдых частиц (бурого дыма и графита) составляют 0,1–0,7 кг/т чугуна, выбросы угарного газа – до 1,1 кг/т [1–3]. Изучение образования новых фаз в объёме металла, которые и являются причиной выбросов, имеет большое практическое значение для разработки технологических приёмов, позволяющих снизить выбросы в атмосферу.

1. Выделение графита

Чугун, выпускаемый из доменной печи при температуре около 1450 °С, представляет собой насыщенный раствор углерода в расплаве железа. При охлаждении расплава после выпуска растворимость углерода снижается, и в объёме металла формируются кристаллы графита. Содержание углерода в чугуне описывается уравнением (1) [4].

$$[C] = 1,27 + 2,57 \cdot 10^{-3} T_m - 0,34 [Si], \quad (1)$$

где $[C]$ – максимальное содержание углерода в расплаве, % по массе;
 T_m – температура металла, К;
 $[Si]$ – содержание кремния в расплаве, % по массе.

От доменной печи до сталеплавильного агрегата чугун переливается 3–4 раза и охлаждается на 50–150 °С. Кремний при этом практически не выделяется из расплава, т. к. содержание $[Si]$ далеко от равновесной концентрации, и его можно считать постоянной величиной. Поэтому количество выделившихся кристаллов графита можно рассчитать по уравнению (2)

$$\Delta[C] = 2,57 \cdot 10^{-3} \Delta T_m, \quad (2)$$

где $\Delta[C]$ – количество выделившегося графита, % по массе;
 ΔT_m – температура, на которую охладился металл, К.

Таким образом, выделяется 1,3–3,9 кг графита на тонну чугуна. Образующиеся в объёме металла кристаллы графита имеют размер до 10^{-5} м и форму тонкой пластины характерного гексагонального сечения. Часть образовавшегося графита выделяется при переливах металла в виде графитной спели, среднемедианный размер которой составляет 150–200 мкм, основная же доля кристаллов остаётся в объёме расплава. Из практики известно, что количество пыли возрастает при увеличении диспергирования металла во время перелива, а застывшие брызги металла являются обязательным компонентом графитсодержащей пыли (рис. 1). Это даёт основания полагать, что образование графитной пыли из свободного графита связано с процессами, происходящими в брызгах чугуна.



Рисунок 1 – Вид под микроскопом графитсодержащей пыли, увеличение $\times 40$ раз. Пыль состоит из пластинок графита и брызг металла.

2. Исследование графитной пыли

Исследовалась графитсодержащая пыль, отобранная из жалюзийного графитоуловителя ДП-4 ММК им. Ильича. На кафедре «Прикладная экология и химия» ДонНАСА пыль разделили магнитом на брызги чугуна и немагнитную (графит) части. Было установлено, что магнитная фракция пыли составляет более 70 % по массе, а графит лишь около 30 % общего количества. При этом металлические брызги сосредоточены в мелких фракциях, преимущественно менее 80 мкм. Пластины графита, наоборот, сосредоточены в крупных фракциях, преимущественно крупнее 140 мкм.

В Донецком физико-техническом институте им. А. А. Галкина НАН Украины был сделан спектральный анализ и выполнены фотографии графитной пыли на электронном микроскопе JSM-6490LV. На рис. 2 показана фотография графитной спели.

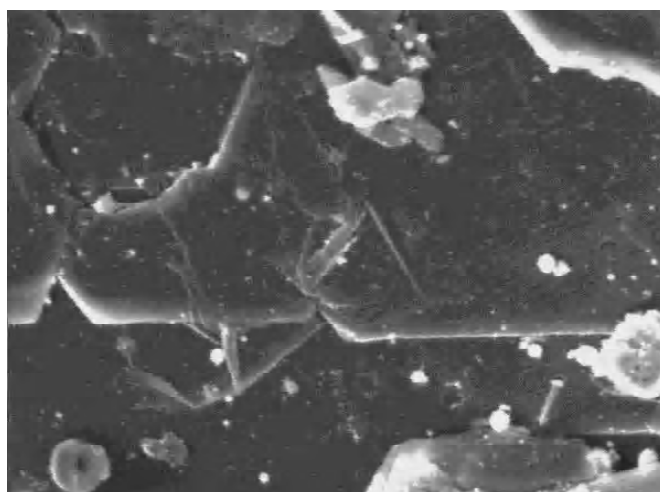


Рисунок 2 – Частица графита с конструкций литейного двора ДП-4 МК им. Ильича. РЭМ. Контраст во вторичных электронах. $\times 1500$. Горизонтальный размер снимка соответствует размеру 90 мкм.

Видно, что графитная спель состоит из сросшихся краями или наложенных друг на друга кристаллов графита характерной гексагональной формы. На пластинах графита в неровностях рельефа видны светлые вкрапления. Съемка в характеристическом излучении Fe- α показала, что эти вкрапления содержат железо.

Прямоугольниками на фотографии (рис. 3) выделены участки, на которых был выполнен спектральный анализ включений. Было установлено, что большинство включений имеют сферическую форму, диаметр 0,1–5,0 мкм, гладкую поверхность и состоят из железа (55–85 %), кислорода и углерода, на фотографиях эти частицы имеют белый цвет. Спектральный анализ участков, не имеющих видимых включений, показал, что они состоят из углерода (до 82 %) с примесью железа и кислорода.

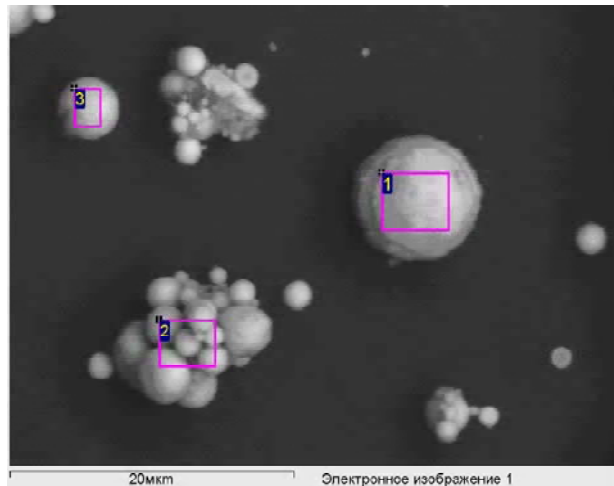


Рисунок 3 – Вид включений на поверхности частицы графита.

Полученные результаты позволяют предположить, что белые сферические включения образуются в результате конденсации на поверхности графита, в местах неровностей рельефа, паров железа. Сконденсировавшиеся капли металла вступают в реакцию с графитом по поверхности контакта и окисляются по поверхности контакта с атмосферой.

3. Исследование процесса взрыва брызг чугуна

Наблюдения за процессами перелива, фото- и видеосъемка показали, что брызги чугуна в полёте взрываются с выделением угарного газа и бурого дыма. Брызги чугуна исследовались с помощью РЭМ в отражённом поляризованном свете. На рис. 4 приведена фотография брызг чугуна.



Рисунок 4 – Вид под микроскопом брызг чугуна.

Установлено, что часть брызг носила явные следы взрыва пузырька газа: в брызгах имелись полости, рваные отверстия, многие частицы представляли собой осколки более крупных полых сфер. Было установлено, что при уменьшении размера брызг доля взорвавшихся капель снижается. Среди капель размером менее 30 мкм взорвавшиеся частицы отсутствуют. В то же время осколки крупных брызг несут явные следы неоднократных взрывов. Среди брызг диаметром более 250 мкм доля взорванных брызг составила 100 %. Экспериментальные данные были обработаны для получения регрессионной зависимости с помощью программы MathCAD. Результаты хорошо описываются зависимостью (3).

$$P = 1 - \exp\left(-0,16625 \frac{D}{D_0}\right), \quad (3)$$

где P – вероятность взрыва, в долях от единицы;
 D – диаметр капли металла, мкм;
 $D_0 = 30$ мкм – минимальный диаметр капли, при котором начинаются взрывные процессы, мкм.

Взрыв брызг чугуна в полёте – результат выделения пузырька CO при окислении углерода через слой закиси железа, образующийся на поверхности капель. При этом размер пузырька не может быть меньше определённого значения, что определяется равенством давлений внутри и снаружи пузырька. Расчёты показывают, что минимальный размер пузырька составляет около 10^{-7} м [2]. Количество углерода, достаточное для образования пузырька минимального размера, содержится в каплях металла диаметром более 2,45 мкм. Однако образование пузырька в столь малых каплях невозможно, т.к. пузырёк должен находиться в равновесии с определённым количеством молекул CO, находящихся в расплаве.

Число молекул CO, которые находятся в расплаве в равновесии с единичным пузырьком минимального размера, можно найти по формуле [5, 6].

$$n_{\Sigma} = \exp\left(\frac{\frac{1}{3} \cdot \sigma S + \Sigma(\Delta\mu_i m_i)}{kT}\right), \quad (4)$$

где n_{Σ} – число молекул CO, находящихся в расплаве в равновесии с пузырьком минимального размера;
 σ – поверхностное натяжение расплава чугуна, Дж/м²;
 S – площадь поверхности раздела фаз, м²;
 $\Delta\mu_i$ – изменение химического потенциала для i -го компонента в результате образования новой фазы, Дж/моль;
 m_i – масса i -го компонента, кг;
 $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ – константа Больцмана, Дж/К;
 T – температура капли, К.

Расчёты по формуле (4) показали, что для зарождения одного пузырька в гомогенной среде требуется примерно $n_{\Sigma} = 10^{2000000}$ молекул CO, что, конечно, говорит о полной невозможности этого процесса. Тем не менее, пузырьки образуются и капли взрываются.

Факторы, не учтённые уравнением (4), облегчающие процесс зарождения пузырька:

- 1) снижение поверхностного натяжения металла на искривлённой границе раздела фаз;
- 2) наличие твёрдых гетерогенных включений со сложным рельефом поверхности;
- 3) плохая смачиваемость гетерогенных включений.

В чугуне есть твёрдая гетерогенная фаза, плохо смачиваемая железом, – это графит.

Учитывая все факторы, после преобразований уравнения (4) получаем уравнение (5).

$$n_{\Sigma} = \exp\left(\frac{\pi_{\min}^2 \cdot \left(\sigma_{AT} + \frac{RT}{a} \ln \frac{P_{AT}}{P_{CO}}\right) \cdot (1 + \cos \theta)}{3kT}\right), \quad (5)$$

где A – безразмерный коэффициент, учитывающий влияние рельефа гетерогенной поверхности;
 $r_{min} = 10^{-7}$ – минимальный радиус пузырька CO, м;
 σ_{AT} – поверхностное натяжение чугуна при атмосферном давлении, Дж/м²;
 $a = 1,2 \cdot 10^5$ – мольная поверхность жидкого железа, м²/моль;
 $R = 8,31$ – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);
 P_{AT} – атмосферное давление, Па;
 $P_{CO} = 2,5 \cdot 10^7$ Па [7, 8] – давление выделения пузырька CO, Па;
 θ – краевой угол смачивания графита расплавом, град;
 $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ – константа Больцмана, Дж/К;
 T – температура капли, К.

При практическом применении формулы (5) наибольшие трудности вызывает коэффициент A , по физическому смыслу представляющий собой отношение объёма сегмента пузырька, формирующегося на неровности рельефа гетерогенного включения, к объёму полушария, сформированного на гладкой плоскости, при равных радиусах кривизны. Он должен давать усреднённую характеристику поверхности, имеющей поры, неровности и т. д. Расчёты показывают, что взрыв капель становится возможным при величине $A = 5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$.

Таким образом, наличие пластинки графита со сложной поверхностью делает возможным образование пузырька CO и взрыв капли. Расчёт показал, что частичка графита приходится на массу металла, содержащуюся в каплях крупнее 25–35 мкм. Это хорошо соответствует экспериментальным данным, согласно которым в полёте взрываются капли крупнее 30 мкм.

4. Образование бурого дыма

Вторичные брызги, образовавшиеся при взрыве крупных брызг, имеют диаметр в 10–20 раз меньше исходной капли [9]. В полёте эти брызги окисляются с образованием слоя закиси железа, но дальнейшие процессы идут иначе, чем для крупных брызг.

Схема образования выбросов при переливах чугуна показана на рисунке 5.

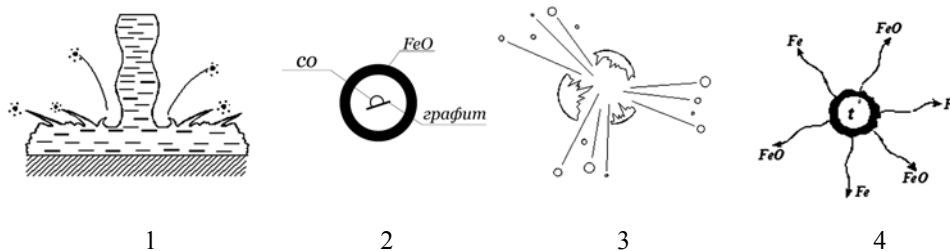


Рисунок 5 – Стадии образования выбросов при переливах чугуна: 1 – диспергирование струи чугуна при ударе; 2 – образование закисной плёнки на поверхности крупных брызг и пузырька монооксида углерода внутри; 3 – взрыв капли; 4 – окисление и разогрев мелких капель; 5 – испарение вторичных капель.

По данным [10] толщина закисной плёнки составляет в среднем 2 мкм. Оценим температуру разогрева в предположении, что процесс образования плёнки FeO практически мгновенен и выделяющееся тепло полностью расходуется на нагрев капли.

Тогда уравнение теплового баланса капли можно записать следующим образом:

$$\frac{\pi d_k^3}{6} \rho c \Delta T = \pi d_k^2 \delta \rho q, \tag{6}$$

где d_k – диаметр капли, м;
 $c = 795$ – теплоёмкость жидкого чугуна, Дж/(кг К);
 δ – толщина оксидной плёнки, м;
 $\rho = 6\,500$ – плотность расплава, кг/м³;
 $q = 3,5 \cdot 10^6$ – теплота окисления железа до FeO при температуре 1 300 °С, Дж/кг железа.

После преобразований температура, до которой нагреется капля, может быть найдена из выражения

$$t = t_m + \frac{6\delta q}{d_k c}, \tag{7}$$

где $t_m = 1\ 300\ ^\circ\text{C}$ – температура расплава металла.

Результаты расчёта по формуле (7) представлены в таблице.

Таблица – Температура разогрева капель при образовании закисной плёнки

Диаметр капли d_k , мкм	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
t , $^\circ\text{C}$	6 580	3 940	3 060	2 620	2 360	2 180	2 055	1 960	1 890	1 830

Из табл. видно, что капли диаметром 40 мкм и менее нагреваются до температур, превышающих температуру разрушения оксидной плёнки – 2 500–2 612 $^\circ\text{C}$ [11, 12]. Учитывая, что температура кипения железа по данным [11, 12] составляет 2 750–2 770 $^\circ\text{C}$, можно сделать вывод, что капли, нагретые до температуры разрушения защитной плёнки, затем вскипают. Интенсивное испарение железа и его оксидов приводит, после доокисления, к образованию бурого дыма (мелкодисперсные кристаллы Fe_2O_3).

Таким образом, выбросы в атмосферу при переливах чугуна происходят в результате ряда физико-химических процессов, имеющих определённые этапы и связанных друг с другом. Этапы образования выбросов показаны на рис. 5.

ВЫВОДЫ

При переливах чугуна происходят выбросы в атмосферу мелкодисперсных кристаллов Fe_2O_3 (бурый дым), крупнодисперсной графитной пыли и CO (угарный газ). Эти процессы взаимосвязаны и происходят в следующей последовательности.

1. Чугун после выпуска из доменной печи охлаждается, и в его объёме образуются кристаллы графита.
2. При переливах металла образуются брызги, содержащие в своём составе графит. В полёте, в результате окислительных процессов, в объёме капли, на поверхности плохо смачиваемого чугуном графита, образуется пузырёк CO.
3. Это приводит к взрыву капли с образованием мельчайших вторичных брызг, выделению угарного газа и к выбросу графитной пыли.
4. Вторичные мелкие брызги сторают с образованием бурого дыма.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андоньев, С. М. Пылегазовые выбросы предприятий чёрной металлургии [Текст] / С. М. Андоньев, Ю. С. Зайцев, О. В. Филиппев. – Енакиево : ЕМЗ, 1998. – 248 с.
2. Кравец, В. А. Подавление бурого дыма при переливах чугуна [Текст] : Монография / В. А. Кравец. – Донецк : Издательство «УкрНТЭК», 2002. – 186 с.
3. Збірник показників емісії (питомих викидів) забруднюючих речовин в атмосферне повітря різними виробництвами [Текст]. Том 1 / Под ред. В. В. Морозова. – Донецк : УкрНТЭК, 2004. – 184 с.
4. Слепушова, Л. И. Факторы, влияющие на переход углерода в чугун [Текст] / Л. И. Слепушова // Сталь. – 1958. – № 4. – С. 298–300.
5. Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления [Текст] / А. И. Русанов. – Л. : Химия, 1967. – 388 с.
6. Hiwaman, C. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization [Текст] / С. Hiwaman, V. M. Starov, A. G. F. Stapley // J. Advances in colloid and interphase science. – 2006. – V. 122. – P. 3–33.
7. Казаков, А. А. Разработка методов управления процессом окисления углерода, повышающих эффективность сталеплавильного производства [Текст] : дис. ... д. т. н. : 05.16.02 / А. А. Казаков. – Донецк, 1986. – 265 с.
8. Баптизманский, В. И. Физико-химические основы кислородно-конвертерного процесса [Текст] / В. И. Баптизманский, В. Б. Охотский. – К.-Донецк : Выща школа, 1981. – 184 с.
9. Daughter bubble cascades produced by folding of ruptured thin films [Текст] / James C. Bird, Rielle de Ruiter, Laurent Courbin, Howard A. Stone // Nature letters. – 2010. – Vol. 465. – P. 759–762.
10. Поляков, А. Ю. Теоретические основы рафинирования сталеплавильной ванны [Текст] / А. Ю. Поляков. – М. : Наука, 1975. – 200 с.
11. Енохович, А. С. Справочник по физике и технике [Текст] / А. С. Енохович. – М. : Просвещение, 1983. – 255 с.
12. Физико-химические процессы образования пылегазовой фазы в дуговых печах [Текст] / Б. П. Платонов, О. В. Маслеев, О. И. Котельников, А. О. Котельников // Известия вузов. Чёрная металлургия. – 1999. – № 2. – С. 68–75.

Получено 06.06.2013

В. А. КРАВЕЦЬ, Г. О. ЛОЦМАН, О. Л. ПОПОВ
ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ, ЩО ПРИЗВОДЯТЬ ДО ВИКИДІВ ГРАФІТУ,
МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ І БУРОГО ДИМУ ПРИ ПЕРЕЛИВАХ ЧАВУНУ
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Переливи чавуну супроводжуються викидами в атмосферу дрібнодисперсних кристалів Fe_2O_3 (бурий дим), крупнодисперсного графітного пилу і монооксиду вуглецю (CO). Ці процеси пов'язані і відбуваються в такій послідовності. Чавун після випуску з доменної печі охолоджується, і в його об'ємі утворюються кристали графіту. При переливах металу утворюються бризки, що містять у своєму складі графіт. У польоті, в ході окислювальних процесів, на поверхні графіту утворюється бульбашка CO, яка підриває краплю з утворенням дрібних вторинних бризок, виділенням чадного газу і графіту. Вторинні бризки згоряють з утворенням бурого диму.

переливи чавуну, графітний пил, бурий дим, вибух крапель

VASILY KRAVETS, ANNA LOTSMAN, ALEXSANDR POPOV
PHASE TRANSFORMATIONS LEADING TO EMISSIONS OF GRAPHITE, CARBON
MONOXIDE, AND RED FUME (BROWN SMOKE) AT PIG-IRON OVERFLOW
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Overflows iron accompanied by emission into the atmosphere of fine crystals Fe_2O_3 (brown smoke), coarse graphite dust, and carbon monoxide (CO). These processes are related and occur in the following sequence. After the release of iron blast furnace cooled its volume and crystals formed of graphite. When shimmering metal formed spray containing in its composition graphite. In flight, during the oxidation process, is formed on the surface of graphite CO vial that explodes minute droplet form secondary spray of carbon monoxide and graphite. Secondary spray burned to produce brown smoke.

modulations iron, graphite powder, red fume (brown smoke), explosion drops

Кравець Василь Анатолійович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної екології та хімії Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: придушення бурого диму.

Лоцман Ганна Олександрівна – асистент кафедри прикладної екології та хімії Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: придушення бурого диму.

Попов Олександр Леонідович – кандидат технічних наук, доцент кафедри прикладної екології та хімії Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: зниження викидів коксохімічного підприємства.

Кравець Василь Анатольевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной экологии и химии Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: подавление бурого дыма.

Лоцман Анна Александровна – ассистент кафедры прикладной экологии и химии Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: подавление бурого дыма.

Попов Александр Леонидович – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладной экологии и химии Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: снижение выбросов коксохимического производства.

Kravets Vasily – a doctor of Engineering Sciences, professor, Head of Department Applied Ecology and Chemistry, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: suppression of brown smoke.

Lotsman Anna – a assistant of Department Applied Ecology and Chemistry, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: suppression of brown smoke.

Popov Aleksandr – PhD (Eng.), Associate Professor of Department Applied Ecology and Chemistry, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: redaction in emission of coke production.