

# **BADANIA ZAWARTOŚCI SUBSTANCJI GAZOWYCH W GAZACH ODPROWADZANYCH Z PROCESU PRZYGOTOWANIA TWORZYW DO PRODUKCJI DROBNYCH WYROBÓW WĘGLOWYCH I GRAFITOWYCH**

Marian MAZUR, Marek BOGACKI, Robert OLENIACZ, Przemysław SZCZYGLÓWSKI  
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska,  
Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków  
[mmazur@agh.edu.pl](mailto:mmazur@agh.edu.pl)

## **STRESZCZENIE**

W pracy scharakteryzowano sposób przygotowania tworzyw typu HCC i Rubba stosowanych do produkcji drobnych wyrobów węglowych i grafitowych oraz skład gazów odlotowych unoszonych z mieszalników tych tworzyw. Dla procesu mieszania każdego z badanych tworzyw wykonano po dwie serie pomiarowe, obejmujące przeważnie okres od zalania lepiszcza do odpowiednio podgrzanej suchej masy aż do momentu rozładunku mieszalnika. Zaprezentowane wyniki dotyczą zawartości tylko substancji występujących w fazie gazowej, tj. CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, węglowodory alifatyczne C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> oraz BTX (benzen, toluen, etylobenzen i ksylen). Z uwagi na inny rodzaj materiałów wsadowych i sposób ich przygotowania, w tym też inny zakres temperatur podgrzewania i czas mieszania tworzyw, wyniki te różnią się między sobą w niektórych fazach procesu, ale wartości średnie występują przeważnie na zbliżonym poziomie.

### **1. Wstęp**

Zapotrzebowanie rynku na wyroby z węgla uszlachetnionego oraz grafitu w ostatnich latach ciągle wzrasta. Wyroby te znajdują zastosowanie w branży chemicznej, hutnictwie szkła, metalurgii żelaza i metali nieżelaznych oraz przemyśle maszynowym i elektromaszynowym.

Jedynym producentem drobnych wyrobów grafitowych w Polsce jest firma SGL ANGRAPH z Nowego Sącza. Specjalizuje się ona w produkcji małogabarytowych elementów do zastosowań przemysłowych i komercyjnych (elektrody, łożyska samosmarujące, pierścienie do pomp wysokociśnieniowych i głębinowych, tygle hutnicze, szczotki do urządzeń elektromechanicznych, anteny do telefonów komórkowych, itp.) wytworzonych z tworzyw na bazie węgla i grafitu.

Technologia jak również rodzaj stosowanych tworzyw do produkcji wyrobów grafitowych podporządkowane są wymogom, jakie musi spełniać produkt finalny. Zwykle jednak w procesie produkcji wydzielić można następujące etapy: przygotowanie wsadu, mieszanie mieszanki (tworzywa), formowanie, spiekanie, impregnacja, grafityzowanie oraz obróbka finalna (maszynowa) produktu. Każdy etap procesu technologicznego związany jest z emisją zanieczyszczeń do powietrza, przy czym charakterystyka jakościowo-ilościowa tej emisji jest zdeterminowana specyfiką technologii oraz rodzajem stosowanych tworzyw i lepiszczy [1-2].

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów zawartości wybranych substancji gazowych w gazach odlotowych unoszonych z mieszarek podczas mieszania tworzyw węglowych HCC i Rubba, w okresie od momentu zalania masy ciekłymi komponentami do momentu rozładunku mieszalnika. Pomiary przeprowadzono w SGL ANGRAPH w Nowym Sączu [3].

## 2. Charakterystyka badanego procesu

Obiektem badań były mieszarki, w których mieszane były dwa rodzaje tworzyw stosowanych do produkcji drobnych wyrobów węglowych i grafitowych: typu HCC i Rubba [3]. Proces mieszania tworzyw rozpoczyna się zasypaniem surowców stałych do mieszarki. Następnie włączane były promienniki grzewcze opalane gazem ziemnym, których celem było podgrzanie mieszanych surowców stałych do temperatury około 150°C, w przypadku tworzywa HCC, lub 110°C w przypadku tworzywa Rubba. Czas podgrzewania surowców stałych do wyznaczonej temperatury uzależniony jest głównie od początkowej temperatury mieszarki w czasie zasypywania surowców stałych, temperatury otoczenia oraz od stopnia otwarcia przepustnicy w kanale odprowadzającym gazy odlotowe z mieszarki. Średnio czas ten wynosi około 3 godzin. Po osiągnięciu temperatury 150°C (HCC)/110°C (Rubba) następowało zalewanie suchej masy lepiszczem, trwające zwykle kilka minut. Po zalaniu ma miejsce dalszy proces mieszania i podgrzewania masy, przy czym grzanie mieszalnika odbywa się jedynie przy pomocy promienników zlokalizowanych w dnie mieszarki. Podgrzewanie masy odbywa się do momentu, aż osiągnie ona temperaturę 215±5°C (HCC) / 127±5°C (Rubba). Proces ten trwa zwykle 4-5 godzin dla HCC i 1-3 godzin (Rubba). Następnie wyłączone zostają wszystkie promienniki podgrzewające mieszarkę. Dalsze ogrzewanie masy do temperatury końcowej, która powinna wynosić 230±5°C (HCC) / 135±5°C (Rubba), odbywa się już na zasadzie odbioru ciepła przez masę od rozgrzanej mieszarki. Po osiągnięciu wymaganej technologią temperatury dokonywany jest pobór próbek masy. W przypadku pozytywnej oceny jakości masy następuje rozładunek i wyłączenie napędu mieszarki. Mieszarka, po oczyszczeniu, przygotowana jest do ponownego załadowania surowców stałych. W ten sposób zamyka się pełny cykl mieszania.

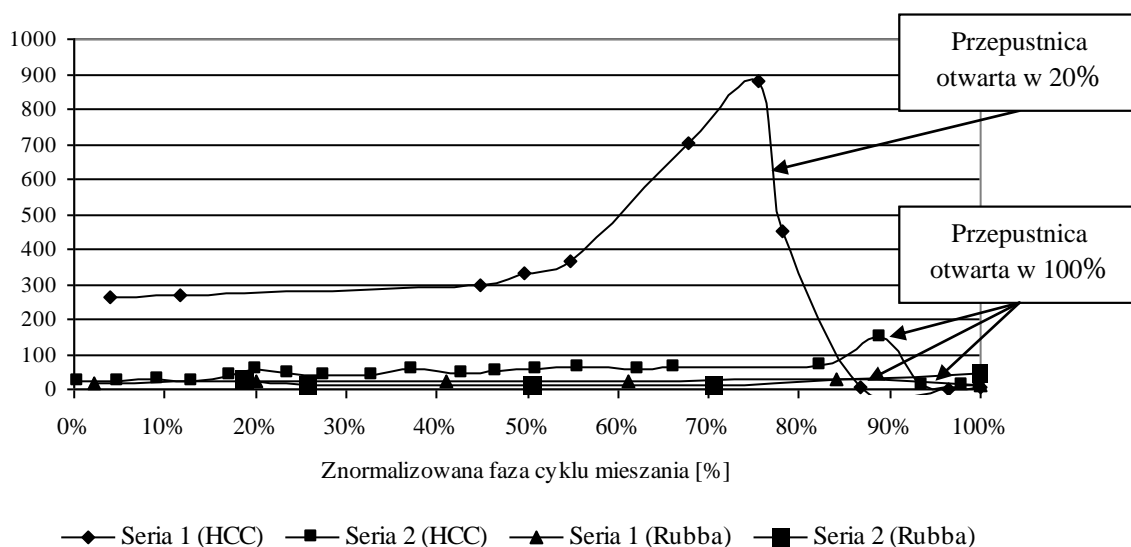
## 3. Metodyka badań

Badania prowadzono pod kątem oznaczenia w gazach odlotowych, unoszonych z procesu mieszania tworzyw HCC i Rubba, zawartości następujących substancji gazowych: tlenku węgla (CO), ditlenku węgla (CO<sub>2</sub>), tlenu (O<sub>2</sub>), wodoru (H<sub>2</sub>), węglowodorów alifatycznych C<sub>1</sub> do C<sub>6</sub>, benzenu i jego homologów (toluen, etylobenzen, ksyleny) oraz ich sumy (BTX). Wykonano dwie serie pomiarowe, obejmujące dwa cykle mieszania każdego rodzaju tworzywa. Pomiarów wykonywano jedynie od momentu zalania lepiszcza do suchej masy aż do momentu rozładunku mieszalnika. Analizę CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> przeprowadzono średnio 3 razy na godzinę przez 5 minut. H<sub>2</sub> i węglowodory alifatyczne C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> analizowano raz na godzinę oraz BTX, pobierane na węgiel aktywny, raz na godzinę przez 30 min. Punkty pomiarowe zlokalizowane były w kanale odprowadzającym gazy odlotowe, w odległości około 1 m od górnej części mieszalnika. Oznaczenie stężeń CO, CO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> w gazach odlotowych wykonano przy pomocy automatycznego analizatora spalin typu LANCOM Series II (Land Combustion). Stężenie CO i O<sub>2</sub> oznaczane było metodą elektrochemiczną, natomiast stężenie CO<sub>2</sub> metodą absorpcji promieniowania podczerwonego. Próbkę gazu do określenia zawartości węglowodorów alifatycznych C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> pobierano do worków teflonowych o pojemności 1,0 dm<sup>3</sup> i oznaczano przy pomocy chromatografu gazowego HP5890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID). Próbkę gazów do oznaczeń stężenia BTX pobierano z prędkością 30 dm<sup>3</sup>/h do rurek szklanych, wypełnionych węglem aktywnym (50 mg/100 mg). Oznaczanie zawartości benzenu i jego homologów z nasyconym łańcuchem bocznym wykonano metodą chromatografii gazowej z wzbogacaniem próbki, zgodnie z Polską Normą PN-89/Z-04016.03.

#### 4. Wyniki badań

Wybrane wyniki badań przedstawiono na rys. 1 oraz w tabelach 1 i 2. Analizę wyników pomiarów przeprowadzono pod kątem oceny zakresu zmienności stężeń poszczególnych substancji w gazach odlotowych, jak również dynamiki tych zmian w funkcji trwania procesu mieszania, przy czym w czasie pomiaru zwracano uwagę na wpływ stopnia otwarcia przepustnicy w kolektorze gazów na wartości rejestrowanych stężeń. Wariant pomiarowy z otwartą w 20% przepustnicą w kolektorze dotyczył jedynie 1. serii pomiarowej wykonanej przy mieszaniu tworzywa HCC. W czasie tej serii 75% czasu mieszania było realizowane z przymkniętą w 80% przepustnicą. Pozostałe pomiary zostały przeprowadzone przy przepustnicy w pełni otwartej.

Skutki przydławienia układu odprowadzania gazów skutkowały znacznym wzrostem stężenia CO w gazach odlotowych, nawet do 200 razy, w odniesieniu do wartości średniej otrzymanej dla serii 2 (rys. 1, tabela 1). W przypadku węglowodorów alifatycznych  $C_1$  do  $C_6$  zaobserwowano, że przy mieszaniu tworzywa HCC z przydławioną przepustnicą (bardziej redukcyjna atmosfera), stężenia analizowanych substancji były od kilku do kilkudziesięciu razy mniejsze niż przy otwartej przepustnicy (tabela 2). Prawidłowości tej nie stwierdzono w przypadku stężeń BTX dla żadnej z analizowanych serii pomiarowych. Stężenia tych substancji przy przydławionej przepustnicy były jedynie nieznacznie mniejsze niż w warunkach jej pełnego otwarcia (tabela 2).



Rys. 1. Zmienność stężenia CO [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ] w gazach odlotowych z procesu mieszania tworzyw HCC i Rubba przy różnym stopniu otwarcia przepustnicy w kolektorze spalin

Pomiary stężeń analizowanych substancji gazowych przy mieszaniu tworzywa Rubba były prowadzone jedynie przy w pełni otwartej przepustnicy. W konsekwencji uzyskiwane w obu seriach pomiarowych wyniki były ze sobą dużo bardziej zgodne. Różnice rejestrowanych w obu seriach pomiarowych stężeń nie przekraczały 100% wartości średniej (tabela 1 i 2).

W drugiej serii pomiarowej wykonanej przy mieszaniu tworzywa HCC, jak również w pierwszej i drugiej serii pomiarowej wykonanej przy mieszaniu tworzywa Rubba, nie stwierdzono żadnych jednoznacznych zależności pomiędzy stężeniem danej substancji w gazach odlotowych a etapem cyklu mieszania czy temperaturą mieszanki.

Tabela 1. Zakres zmienności stężeń CO, CO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> w gazach odlotowych z procesu mieszania tworzyw HCC i Rubba

Seria pom.	Wartość	Stężenie substancji w gazach odlotowych *					
		CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
		[mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub> ]	[% obj.]	[% obj.]	[mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub> ]	[% obj.]	[% obj.]
Tworzywo HCC			Tworzywo Rubba				
1	średnia	324,8	0,31	18,96	21,1	0,01	20,68
	min.	2,4	0	16,74	13	0	20,49
	maks.	880,9	0,62	20,9	29,1	0,04	20,91
2	średnia	46,5	0,08	20,81	21,6	0,01	20,68
	min.	11,3	0	20,52	11,3	0	20,28
	maks.	148,6	0,21	20,92	44	0,04	20,89

\* w gazie suchym w warunkach odniesienia: T<sub>u</sub> = 273 K, p<sub>u</sub> = 101,3 kPa

Tabela 2. Zakres zmienności stężeń wybranych substancji w gazach odlotowych z procesu mieszania tworzyw HCC i Rubba\*

Seria pom.	Wartość	Stężenie substancji w gazach odlotowych [mg/m <sup>3</sup> <sub>u</sub> ]*									
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub>	Suma C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	Benzen	Toluen + etylobenzen	Ksylene	Suma BTX
<b>Tworzywo HCC</b>											
1	średnia	3,54	1,38	0,84	2,11	14,4	22,27	0,204	0,030	0,113	0,347
	min.	3,48	1,29	0	1,88	8,97	17,79	0,000	0,000	0,037	0,044
	maks.	3,74	1,38	1,67	2,35	17,76	26,16	0,330	0,055	0,258	0,596
2	średnia	58,95	4,08	1,15	4,59	1,04	69,11	0,160	0,057	0,162	0,379
	min.	8,22	0,51	0,36	0	0	8,74	0,093	0,031	0,099	0,272
	maks.	260,4	15,41	1,95	16,94	3,78	296,92	0,250	0,086	0,275	0,488
<b>Tworzywo Rubba</b>											
1	średnia	5,32	0,96	0	1,78	19,49	27,55	0,148	0	0,076	0,224
	min.	4,04	0,69	0	1,16	12,42	22,37	0	0	0,020	0,050
	maks.	7,09	1,2	0	2,54	31,04	36,92	0,255	0	0,157	0,412
2	średnia	5,94	0,87	0,62	1,82	6,13	15,07	0,255	0,138	0,158	0,551
	min.	3,64	0,6	0,62	0	0	7,54	0,098	0,083	0,056	0,241
	maks.	6,94	1,58	0,84	7,85	22,7	36,61	0,416	0,244	0,211	0,710

\* w gazie suchym w warunkach odniesienia: T<sub>u</sub> = 273 K, p<sub>u</sub> = 101,3 kPa

Praca wykonana w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.150.171 i umowy nr 5.5.150.693.

## Literatura

1. European Commission: Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries. December 2001.
2. Mazur M., Oleniacz R., Bogacki M., Szczygłowski P.: Emisja zanieczyszczeń z pieca Achesona do grafityzacji wyrobów drobnych. Półrocznik AGH Inżynieria Środowiska, 2006, tom 11, z. 2, 145-159.
3. Badanie zawartości wybranych zanieczyszczeń w gazach odlotowych z mieszarek w SGL Angraph Sp. z o.o. w Nowym Sączu. Praca zbiorowa pod kierunkiem M. Mazura. Zakład Kształtowania i Ochrony Środowiska AGH, Kraków 2004 (praca niepublikowana).