

Введение Важнейшей и абсолютно нерешенной экологической проблемой работы дуговых сталеплавильных печей (ДСП), на которую обратили внимание более 2-х десятилетий назад, является загрязнение отходящих от них газов стойкими органическими загрязнителями, наиболее токсичными из которых являются диоксины (полихлордибензодиоксины ПХДД или PCDD) и фураны (полихлордибензофураны ПХДФ или PCDF). Диоксины приобрели репутацию самых токсичных соединений, известных человеку. Предельно допустимая концентрация в атмосферном воздухе (ПДК) для диоксинов и фуранов в России установлена равной 0,5 пг/м³. В некоторых зарубежных странах допустимый уровень для ДСП установлен 0,1 пг/м³ [1]. При выплавке стали в дуговых печах в качестве дополнительных источников энергии широко используются топливно-кислородные горелки, которые располагаются на своде, стенах или вводятся через рабочее окно печи. Кроме того, большое распространение получил с 80-х годов предварительный подогрев шихты на отдельных установках с помощью горелок или за счет использования тепла отводимых от печей газов. На первом этапе развития систем предварительного подогрева металлического лома, как в России, так и за рубежом, получил способ подогрева отходящими газами в загрузочных бадьях. Однако, обычные бадьи подвергаются значительному износу в силу высоких температур рабочей среды (отходящих газов ДСП) и их значительному колебанию. Также многие элементы систем подогрева шихты (СПШ), использующие в качестве греющей среды отходящие газы ДСП, требуют применения водоохлаждаемых элементов, что приводит к дополнительным тепловым потерям до 30 % [2]. Источниками образования сверхтоксичных соединений при нагреве металлического лома выступают органические примеси – различные полимеры, эмали и нефтяные масла, содержащиеся в ломе. При разложении полимеров образуются следующие продукты: 1) горючие газы (метан, этан, этилен, формальдегид, ацетон, оксид углерода и др.); 2) негорючие газы (диоксид углерода, галогеноводороды, азот и др.); 3) жидкие продукты (разрушенный до олигомерных производных полимер); 4) твердый остаток (уголь, осколки полимера, дым). Большое влияние на процесс оказывает соотношение между горючими и негорючими продуктами разложения, температура начала разложения, экзоили эндотермический характер процесса. Состав продуктов разложения зависит от состава полимерного материала, температуры и скорости нагрева, скорости отвода летучих продуктов пиролиза. Авторами рассматривается закономерность образования попутных газов при предварительном подогреве металлического лома газами умеренной температуры (не более 550 600 0С). В качестве источника такого теплоносителя может служить газотурбинная установка, выступающая в роли индивидуального энергоисточника процесса выплавки стали в ДСП, что чрезвычайно актуально как с точки зрения энергосбережения, так и с точки зрения экологии. Переход к такому варианту энергообеспечения подразумевает снижение износа отдельных

узлов шахты или бадьи из-за высокой температуры газов, допускает полный отказ от водяного охлаждения в силу относительно низкой температуры выхлопных газов газовой турбины (в пределах 550 0С) и, прежде всего, система подразумевает установку парового котла-утилизатора (КУ). Установка КУ в такой системе может обеспечить выполнение основных предъявляемых требований эффективного дожигания загрязненного потока газов после подогрева металлического лома. Обобщение литературных данных, а также данных экспериментальных исследований и расчетов многих авторов, в частности [3, 4, 6, 7], позволили установить, что для обеспечения эффективного дожигания технологических газов необходимо соблюдение следующих основных условий: камера дожигания и выдержки должна быть футерована, температура более 1200 °С, режим смешения газов – высокотурбулентный, струйный, избыток кислорода не менее 2 % и фактическая длительность выдержки продуктов горения при той же температуре – не менее 2 с. Котел-утилизатор полностью соответствует указанным требованиям. Установление энергетического равновесия в системе типа «ГТУ – СПШ – КУ» требует подробного изучения образования дополнительных газов в промежуточном звене между ГТУ и КУ – в СПШ, поскольку образование дополнительных газов, особенно токсичных соединений (диоксинов, бензапирена) требует дополнительных энергетических затрат на высокотемпературное дожигание газов, заключающееся в добавлении к потоку некоторого количества топлива – природного газа. Цель работы заключается в установлении функциональной зависимости требуемого количества природного газа на дожигание отходящих газов за системой подогрева лома от основных параметров системы, типа примесей в ломе и продолжительности технологического процесса выплавки стали.

Среднестатистический состав примесей в металлоломе Примем наличие на поверхности металлолома восьми основных марок эмалей, используемых для покраски автомобилей и многих металлических конструкций – ПФ-178, ПФ-223, МЛ-1156, АС-1156, АС-1171, В-АС-1373, КО-821, КО-5140. Нелетучая часть большинства эмалей состоит из суспензии СВП в растворе коллоксилина, алкидной смолы резилового типа и пластификаторов. Летучая часть состоит из активных высококипящих и низкокипящих растворителей, этилового и бутилового спиртов, разбавителей толуола, ксилола и тяжелого растворителя. Разложение (деструкция) лакокрасочных продуктов происходит при температуре 120 – 150 0С. Лакокрасочные покрытия на металле при умеренной температуре газовой среды (до 550 0С) сгорают примерно на 50% [8]. Учитывая данный факт, примем, что термическая деструкция лакокрасочных покрытий в рассматриваемом случае приводит к образованию продуктов, схожих с летучими для каждой марки эмали. Также допустим, что все твердые примеси в металлоломе представлены следующими основными полимерами [9]: 1) политетрафторэтилен (тефлон) – вид пластмассы, широко используемый в

технике и быту; 2) полиэтилен – полимер, наиболее широко используемый при производстве пленок, труб, емкостей, стройматериалов, волокон, деталей автомобильной и иной техники, пенополиэтилена, изоляции электрокабелей; 3) полиэтилентерефталат – полимер, используемый в химической, электротехнической промышленности, в военных целях в качестве покрытий, является основой для термостойких пластмасс; 4) полистирол – один из самых распространенных полимеров; 5) поливинилхлорид – является основой для многих видов пластмасс, используемых и в быту, и в промышленности. Для упрощения расчета также допустим, что большая доля иных твердых примесей в металлоломе аналогична по свойствам и поведению резине автомобильного корда. Также не исключена возможность нахождения на поверхностях мелких кусков металлического лома (особенно на стружке) различных нефтяных масел, представляющих собой жидкие смеси высококипящих углеводородов (температура кипения 300—600 °С), главным образом алкилнафтяных и алкилароматических, получаемых переработкой нефти. По основным составляющим углеводородам минеральные моторные и трансформаторные масла достаточно близки по массовому составу. Основу большинства нефтяных масел составляют насыщенные и ароматические углеводороды. Однако отработанные масла имеют несколько отличный от справочных данных состав и свойства – коксусемость отработанных масел составляет порядка 3-3,5%, зольность до 1%, содержание серы до 1,5% и механические примеси до 3,5-4% [10]. Массовое распределение продуктов термического распада примесей Пусть масса эмали ПФ-178 составляет а кг, масса ПФ-223 – b кг, МЛ-1156 – с кг, АС-1115 – d кг, АС-1171 – e кг, В-АС-1373 – f кг, КО-821 – g кг, КО-5140 – h кг, также масса политетрафторэтилена составляет j кг, полиэтилена – k кг, полиэтилентерефталата – l кг, полистирола – m кг, поливинилхлорида – n кг, масса резины – p кг, масса нефтяных масел усредненного состава – q кг.

Массовое распределение между продуктами деструкции рассматриваемых эмалей, полимеров и масел может быть сведено в таблицу 1 [8, 9, 11 17].

Таблица 1 – Продукты термического распада примесей в металлоломе

Продукт распада	Масса продукта от полимеров	от эмалей
CO	$0,000155j + 0,0267l + 0,01442n + 0,0351p$	$0,000435j + 0,0456l + 0,0613p$
CO ₂	$0,0023l + 0,00886n + 0,0111p$	$0,025e$
C ₂ H ₂	$0,0062l$	$0,01145k + 0,00119m + 0,00886n$
C ₂ H ₄	$0,41925l + 0,018464p$	$0,03535k + 0,00886n + 0,0208p$
C ₂ H ₆	$0,0144p$	$0,02075k + 0,00886n$
C ₂ H ₆ O	$0,12d$	$0,0619k + 0,00886n + 0,0305p$
C ₃ H ₈	$0,131k + 0,00886n$	$0,10535k$
C ₄ H ₈	$0,016c + 0,09e + 0,066f$	$0,1342k$
C ₆ H ₆	$0,007623m + 0,02307n + 0,04448p$	$0,0225e$
C ₆ H ₁₀ O	$0,225e + 0,066f$	$0,009m + 0,04448p$
C ₈ H ₈	$0,432g$	$0,9605m$
C ₈ H ₁₀	$0,0104m + 0,04448p + 0,02307n$	$0,46a + 0,134b + 0,0505c + 0,16d + 0,09e + 0,135h$
C ₁₀ H ₈	$0,04448p$	$0,1375h$
C ₁₀ H ₁₂	$0,02307n$	$0,1375h$
C ₁₀ H ₁₄	$0,1375h$	$0,171b + 0,1c$
C ₁₂ H ₂₅ OH	$0,0264f$	$0,04448p$
C ₁₄ H ₁₀	$0,47785j$	$0,02155j$
HCl	$0,53n$	$0,53n$
H ₂		

$0,0364n + 0,00612p$ CH_3NH_2 $0,1121p$ Рассматриваемые продукты термического распада полимеров и красок имеют различную температуру самовоспламенения, которая позволяет судить о том, произойдет ли возгорание и дальнейшее горение конкретного продукта в системе подогрева лома, или же образованный продукт распада вместе с потоком уходящих газов будет сожжен в газовой горелке котла-утилизатора. Принимая во внимание охлаждение газов при контакте с металлом, несмотря на начальную температуру выше $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, можно предположить, что самовозгоранию в системе подогрева подвергаются только химические соединения с температурой самовоспламенения не более $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ [10]. Все углеводороды, подвергающиеся горению в системе подогрева лома, в целях упрощения расчетов, могут быть объединены общей формулой тяжелого углеводорода типа C_mH_n , где $m_1 = 12,2147b + 8,008c + 6,204d + 16,3048e + 8,6248f + 10,11h + 16,585k + 19,5338l + 1,7216n + 4,126p + 63,664q$; $n_1 = 24,4293b + 16,4483c + 12,408d + 38,8552e + 20,4354f + 16,176h + 40,5308k + 38,5906l + 2,41024n + 6,0566p + 115,102q$; $p_1 = 0,2162c + 2,068d + 5,0296e + 2,1519f + 9,5284l + 0,73264p$. В силу недостаточно высокой температуры рабочего газа и некоторых иных обстоятельств, принимаем факт недожога в размере w (в абсолютной доле). В таком случае горение протекает по двум реакциям: 1. Параллельно также протекает реакция горения: 3. или При принимаемой 1,5%-ой доле серы S в парах нефтяных масел протекает также и реакция горения: 4. Горение газовой смеси в котле-утилизаторе Смесь углеводородов, подвергающихся возгоранию при температурах свыше $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ в котле-утилизаторе, может быть представлена общей формулой смеси вида C_mH_n , где $m_2 = 34,72a + 10,112b + 3,8112c + 18,2822d + 9,7321e + 32,872g + 20,612h + 18,2342k + 0,14375l + 76,02558m + 7,1624n + 17,802p$; $n_2 = 30,992a + 12,64b + 4,764c + 39,916d + 17,036e + 37,568g + 25,244h + 41,6386k + 0,575l + 76,4046m + 11,5741n + 26,758p$; $p_2 = 2,069d + 0,2296e$. При обеспечении высокотурбулентного струйного режима перемешивания при горении в факеле котла-утилизатора принимаем факт полного окисления углеводорода по реакции: 1. Параллельно при турбулентном перемешивании в факеле протекает горение соединений C_2F_4 и HCl по следующим реакциям: 2. или 3. или Также протекает реакция дожигания угарного газа, образованного в результате подогрева лома: 4. 5. где 6. Расход природного газа, требуемый для повышения температуры механической смеси до задаваемой конечной температуры факела T в простом варианте может быть рассчитан через тепловой баланс, представляющий собой равенство суммы энергий поступающих продуктов на сжигание и энергии горячей смеси в факеле. Пусть в факеле котельного агрегата в единицу времени (1 с) происходит смешение некоторого количества газа известного состава, поступающего после системы подогрева шихты, требуемого количества природного газа, известного количества углеводорода и смеси прочих элементов, подвергающихся горению также в факеле котла.

Горение факела должно производиться при некотором избытке кислорода 2-4% в целях обеспечения полного термического разрушения диоксинов [3 6]. Тогда, в зависимости от задаваемой конечной температуры факела и первоначального химического состава газа после системы подогрева лома может потребоваться дополнительная подача воздуха к смеси. Дополнительное количество воздуха может быть выражено, как $V_{доп}$, где количество природного газа, сжигаемого за счет кислорода, входящего в состав рабочих газов после системы подогрева лома; α – коэффициент, учитывающий требуемое количество воздуха (г) на сжигание единицы (1 г) рассматриваемого природного газа. Уравнение теплового баланса факела котла может быть записано [18, 19]: (1) где $H_{дг}$ – энтальпия дымовых газов в факеле котла; $H_{см}$ – энтальпия газовой смеси после системы подогрева, энтальпия смеси углеводородов, поступающих на дожигание в котел, энтальпия смеси иных примесей в потоке газа и энтальпия подогретого воздуха (кДж/кг) соответственно; $Q_{сг}$ – низшая теплота сгорания природного газа, смеси углеводородов и прочих примесей (кДж/кг) соответственно. Задаваясь определенным химическим составом природного газа (по справочным данным газопровода «Бухара-Урал») [10] может быть определен коэффициент по зависимости: $\alpha = \frac{1}{\gamma}$, где γ – показатель, определяемый непосредственно химическим составом сжигаемого газа, отображающий требуемое количество (кг) кислорода O₂ для полного сжигания газа; минимально допустимый процент содержания кислорода в воздухе при сжигании природного газа, который также в свою очередь выражается: $\gamma = \frac{1}{\alpha}$, здесь задаваемый по техническим условиям минимальный процент избыточного кислорода в смеси продуктов сгорания. По условию полного сгорания диоксинов данный показатель должен лежать в пределах В целях построения поля множества числовых значений требуемого расхода природного газа, зададим следующее массовое распределение (кг) между примесями в металлическом ломе: $a=b=c=d=e=f=g=h=0,32$; $j=0,2$; $k=l=m=0,2$; $n=0,3$; $p=3$; $q=3$. В силу неравномерности процесса теплообмена, протекающего в системе подогрева лома, обоснованного неравномерным термическим распадом полимеров и эмалей и быстрым сгоранием паров масел, расчет требуемого количества природного газа на дожигание смеси необходимо проводить, как решение временной функции. Термический распад полимеров и эмалей определяется множеством факторов, поэтому закономерность их распада может быть лишь приблизительно аппроксимирована полиномом третьей степени следующего вида: $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$, (2) где время (с), определяющее продолжительность технологического процесса плавки стали под током и, следовательно, процесса нагрева лома в корзине. По среднестатистическим данным большинства металлургических заводов России, данный показатель в расчете можно задать в интервале 0-2400 с (40 мин). Зависимость (2) выводилась по трем контрольным точкам начала и окончания процесса распада. При выводе функции подразумевался равномерный распад смеси полимеров и

эмалей, начинаемый через 350 с после подачи греющей среды в систему с ломом и завершаемый на 90% к 1800-й секунде процесса. На основе функции (2) может быть получена зависимость доли разрушаемых полимеров на составляющие за 1 с от времени процесса: (3) График приведенной функции распада полимеров изображен на рис. 1. Функция (3) подразумевает значения, отличные от нуля при времени в периоде от 350 до 2200 с. При иных значениях времени распад примесей отсутствует, то есть $r(\tau)=0$. Рис. 1 - Временная зависимость $r(\tau)$ массы продуктов распада полимеров и эмалей

Сгорание паров нефтяных масел подразумевается по линейной зависимости, начинаемое на 6-й минуте и полностью заканчиваемое через 15 мин. Требуемое количество природного газа на дожигание потока газа и доведение температуры образуемой смеси до некоторой задаваемой T техническими условиями, может быть выражено из теплового баланса факела (1) при рассмотрении отдельных составляющих масс и энтальпий компонентов факела, как функций, зависящих от времени: (4) где время, с; требуемая масса (массовый расход) природного газа, как функция времени и температуры T , задаваемой техническими условиями дожигания потока газов, кг/с; - временная функция массы (расхода) рабочего газа за системой подогрева металлического лома, кг/с; временные функции массы углеводородов и прочих примесей в потоке рабочего газа за системой подогрева лома, кг/с; временная функция массы природного газа, сжигаемого в факеле турбулентного горения за счет кислорода в потоке рабочего газа; энтальпия дымовых газов в факеле, как функция времени и температуры T , задаваемой техническими условиями дожигания потока газов; временные зависимости энтальпии потока газов, углеводородов и прочих примесей, поступающих на дожигание. Значения энтальпий, заданы как временные функции по причине зависимости от температуры t смеси газов за системой подогрева лома, которая в свою очередь представляет собой некоторую временную зависимость. При решении поставленной задачи определения зависимости задана простая линейная зависимость изменения температуры t от времени типа, предполагающая температуру газов за системой подогрева лома равную 100 0С в первоначальный момент времени и линейно увеличивающуюся на 0,14167 0С за 1 с. Данная зависимость предполагает в конце периода теплообмена (с) температуру на выходе, равную 440 0С. Величины приобретают временную зависимость в силу следующих обстоятельств: 1. представляет собой сумму греющих газов, поступающих в систему подогрева, являющихся постоянной величиной, и попутных соединений (N_2 , H_2O , CO_2), образуемых при горении продуктов распада примесей в металлоломе. Последние непосредственно определяются скоростью и характером термического распада примесей в ломе, задаваемым временной зависимостью (2). В проводимых расчетах значение величины принимается равным 0,35 кг/с на основании теплового расчета теплообмена между кусковым ломом и греющим газом начальной температуры

520 0С. 2. Величины также определяются характером термического распада примесей в ломе (2). Величина представляет собой ежесекундный расход природного газа, подаваемого в факел на дожигание газов, сжигаемого только за счет кислорода в потоке рабочего газа. Величина определяется задаваемой по техническим требованиям процесса минимально допустимой массовой концентрацией кислорода в продуктах сгорания по следующей зависимости: , (5) где допустимо возможное использование кислорода в потоке газов на сжигание природного газа, выражаемое в свою очередь, как: здесь функциональная зависимость концентрации кислорода в потоке газов, отличная от первоначальной концентрации в греющей среде на величину, затрачиваемую на сгорание примесей и углеводородов с низкой температурой самовоспламенения, сгораемых непосредственно в системе подогрева металлического лома; – временные функции понижения концентрации кислорода при сгорании углеводородов и прочих примесей в факеле котла-утилизатора; – минимально допустимое снижение концентрации кислорода в потоке газа, выражаемое, как: График функции $m(\tau)$ (5) приведен на рис. 2. При первоначально заданном массовом распределении между примесями в ломе, задаваемыми закономерностями их термического распада $s(\tau)$ и температурном изменении $t(\tau)$ данный показатель принимает граничные значения в пределах от $7,9 \cdot 10^{-3}$ до $10,54 \cdot 10^{-3}$ кг/с. Остальная требуемая доля природного газа для доведения конечной температуры дымовых газов в факеле до задаваемой по техническим условиям температуры T окисляется за счет дополнительной подачи воздуха в факел. При построении графика $m(\tau)$ показатель принимался равным 0,04 (4 %).

Рис. 2 – Временная зависимость $m(\tau)$ расхода природного газа, сжигаемого за счет кислорода, содержащегося в потоке газа. Приведенное выражение (4), полученное из теплового баланса факела, отображает полную подачу природного газа с учетом использования допустимой доли кислорода в потоке газов и дополнительной затраты теплоты на подогрев воздуха, подаваемого в факел для дожигания избытка природного газа. Числовое поле множества значений функции расхода газа, как зависимости от времени технологического процесса τ и задаваемой температуры T , приведено на рис. 3. Числовые значения подачи природного газа соответствуют размерности 10^{-3} кг/с. Рис. 3 – Числовое поле множества значений функции $M(\tau, T)$ подачи природного газа на дожигание турбулентного режима. График был построен при принятии коэффициента недожога в СПШ. Из графика видна переменность требуемой подачи природного газа по времени, особо проявляемая при постоянной температуре T . Требуемая подача резко понижается после 1200 с по следующим причинам: 1. В данный момент происходит увеличение значения функции $m(\tau)$, так как по заданной в начале расчета зависимости горения нефтяных масел в ломе, горение прекращается и, следовательно, повышается концентрация кислорода в потоке газа. 2. В связи с прекращением горения масел понижается

массовый расход газов после системы подогрева лома (рис. 4), что требует меньшего количества теплоты (следовательно, и сжигаемого топлива) для доведения температуры смеси до задаваемой T . Колебания числовых значений функции расхода газа в период обусловлены испарением воды и таянием льда в ломе (попадание льда в лом неизбежно в зимний период), а фазовый переход воды в парообразное состояние оказывает заметное влияние на суммарную энтальпию потока газов, поступающих на дожигание в котел. По заданной зависимости таяние льда и испарение начинаются на 30-й секунде процесса и полностью прекращаются через 450 с, что и обуславливает колебание графика. Резкие переломы графика временной зависимости (рис. 4) в первую половину временного периода обусловлены также испарением воды и льда и горением масла. Значения функции повышаются линейно за счет горения масел до 1200 с согласно заданной линейной функции их горения. Рис. 4 – Временная зависимость МСПШ(τ) расхода смеси газов после системы подогрева лома

Интегрирование функции по времени при постоянной температуре T дает следующие результаты: 1) 2) То есть суммарный расходный природного газа в расчете на 1т лома за технологический промежуток плавки стали при требуемой температуре факела 1500 0С составит 34,192 кг, при температуре 1600 0С – 46,217 кг. Заключение В работе на основании литературного обзора проанализирована закономерность образования попутных газов в загрязненном металлическом ломе, подвергающемся предварительному подогреву перед плавкой теплоносителем умеренной температуры (в пределах 550 0С). Отходящие газы после подогрева представляют собой сумму потока греющих газов и продуктов сгорания нефтяных масел в ломе, паров воды и продуктов горения некоторых продуктов термического распада полимеров с низкой температурой самовоспламенения (до 420 0С). Закономерность количественного изменения суммарного потока газов представляет собой функцию временной зависимости, график которой представлен на рис. 4. Рассмотрена двухпараметрическая зависимость (от времени процесса и температуры факела) требуемой подачи природного газа в котел-утилизатор для полного дожигания потока газов в целях безвозвратного уничтожения диоксинов в потоке и полезной выработки энергии при утилизации. При рассмотрении количественных показателей расхода потока газа и отдельных компонентов, используемых при решении зависимости (4), диоксины и фураны не учитываются по причине чрезвычайно малой концентрации на единицу массы общего потока. Дожигание потока газов в паровом котле полностью соответствует основным требованиям, предъявляемым возможным способам уничтожения диоксинов – в котле поддерживается температура выше 1200 0С при турбулентном движении газов (и, соответственно, горении) в течение более 1 с и скорость понижения температуры в конвективной зоне котла также достаточно высока (менее 2 с), что позволяет утверждать, что предлагаемый вариант является

высокоэффективным решением экологической проблемы электрометаллургии. Совместная работа ГТУ с паровым КУ в свою очередь решает проблему энергосбережения при электроснабжении такого энергоемкого производства, как электрометаллургического. По оценочным расчетам (рис. 4) горение продуктов распада полимеров и эмалей непосредственно в системе предварительного подогрева лома не оказывает значительного влияния на количественный показатель общего потока газов. Например, после 1200 секунды данный показатель выше первоначального расхода греющего агента при поступлении в систему менее, чем на 0,15 %. При горении масел в ломе в промежутки времени 300 - 1200 с показатель суммарного расхода смеси газов за системой подогрева превышает первоначальный показатель максимум на 5% в момент с. Среднее превышение в рассматриваемый период составляет не более 2%, что позволяет утверждать о пренебрежимо малом воздействии побочных продуктов горения примесей в ломе на характер и скорость движения газов в подогреваемом ломе.