

**Р.А. Казаков¹, Г.С. Подгородецкий², Ю.С. Юсфин²,
В.П. Зволинский³**

¹ ЗАО «Национальная организация поддержки проектов поглощения углерода»

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

³ Российский университет дружбы народов

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ВЫБРОСОВ МЕТАНА ОТ ДОМЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ОСНОВЕ РАСЧЕТОВ

Многочисленные исследования, выполненные в области экологического мониторинга, позволили сформировать методологические подходы к учету выбросов парниковых газов в атмосферу и определить возможные уровни содержания диоксида углерода (CO_2) и метана (CH_4) в них по основным переделам черной металлургии (табл. 1).

В то же время остается недостаточно изученным вопрос о выбросах CH_4 в доменном производстве – крупнейшем источнике парниковых газов в черной металлургии, на долю которого приходится более 60 % количества CO_2 или более 1,5 т CO_2 /т чугуна [1, 2]. Вследствие недостаточности данных по CH_4 при производстве чугуна, эти количества, как правило, не включены в экологическую отчетность предприятий и не оцениваются при составлении Национального

кадастра антропогенных выбросов парниковых газов России [1].

В связи с этим очевидна актуальность представленных в настоящей работе результатов исследования условий образования и поступления CH_4 в атмосферу в результате потерь и при использовании доменного газа.

В общем виде механизмы образования и источники поступления метана при доменном производстве можно представить в виде схемы (рис. 1).

Выбросы CH_4 в доменном производстве могут возникать из следующих источников при наличии CH_4 в доменном газе:

- утечки (потери) доменного газа при загрузке шихты в доменные печи и распределении газа в газовых сетях;
- неполное сгорание доменного газа при использовании в тепло-технических агрегатах и сжигании на свече.

Опубликованные данные по химическому составу доменных газов [5, 6], а также инструментальные замеры свидетельствуют о возможном содержании CH_4 в доменном газе в количестве до 1,4 %.

Следует выделить следующие механизмы поступления метана в доменный газ.

Поступление CH_4 в колошниковый газ из летучих кокса. Летучие кокса, содержащие до 20 % CH_4 , выделяются при температуре более 800 °С и поступают в колошниковый газ [5]. При этом содержание CH_4 в колошниковом газе может составить 0,08 – 0,10 % (при расходе кокса 400 – 500 кг/т чугуна, содержании летучих 1,1 %, среднем выходе доменного газа 1500 м³/т чугуна).

Поступление CH_4 в колошниковый газ из топлива, вдвухаемого в горн печи. Исследование горения топлива в доменной печи [5, 7] указывает на то, что продуктами реакций в фурменной зоне являются только CO , H_2 , N_2 . Тем не менее, не следует исключать возможность попадания CH_4 топлива в колошниковый газ при неравномерном распределении газов по сечению печи и нарушении ровного хода печи.

Т а б л и ц а 1

**Удельные выбросы CO_2 и CH_4 по основным переделам
предприятий черной металлургии [3, 4]**

Производство	CO_2	CH_4
Кокс	175 – 200 кг/т стали	27 г/т стали
Окатыши	15,6 – 31,8 кг/т стали	Нет данных ¹
Агломерат	205 – 240 кг/т стали	70 г/т агломерата
Железо прямого восстановления	589 – 813 кг/т железа прямого восстановления	10,5 – 14,5 г/т железа прямого восстановления
Чугун	280 – 500 кг/т стали ²	Нет данных
Конвертерная сталь	11,2 – 140 кг/т стали	–

¹ Поступление CH_4 от высокотемпературного обжига окатышей могут быть оценены на основе данных о расходе топлива на обжиг и коэффициентов выбросов CH_4 от сжигания топлива, определенных, например, по данным [3].

² Не включает выбросы CO_2 от сжигания доменного газа за пределами доменного производства [4].

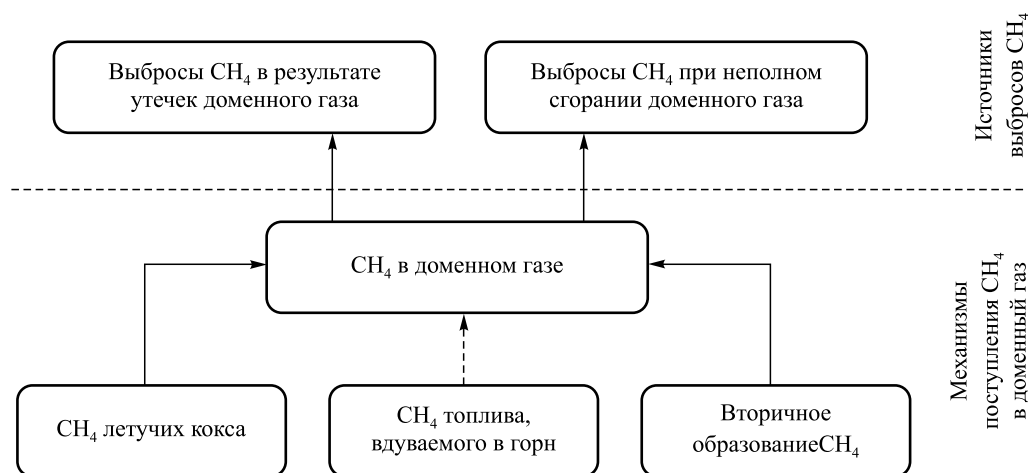


Рис. 1. Возможные механизмы образования и источники выбросов метана в доменном производстве

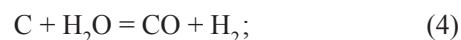
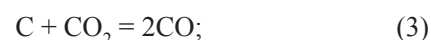
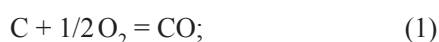
Вторичное образование CH_4 в доменной печи. Вторичное образование CH_4 в результате взаимодействия компонентов газовой фазы печи и шихты не было ранее исследовано и предложено авторами для уточнения данных о возможных выбросах парниковых газов в черной металлургии.

С целью определения возможности вторичного образования CH_4 в доменном газе выполнены расчеты равновесных концентраций веществ в доменной печи в диапазоне температур от 100 до 1500 °С, характеризующем температурные условия в доменной печи от колошника до фурменной зоны.

В качестве основы для расчетов использовались следующие параметры доменной плавки [8]: расход офлюсованного агломерата 1475 кг/т чугуна, расход кокса 482 кг/т чугуна, расход атмосферного дутья 1490 кг/т чугуна, влажность дутья 1,0 %, влажность кокса 3,5 %. Химический состав сырья и топлива принят следующим [7, 8], %: агломерат ($\text{Fe}_{\text{общ}} = 64,195$; $\text{FeO} = 12,000$; $\text{SiO}_2 = 3,205$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,329$; $\text{CaO} = 5,808$; $\text{MgO} = 0,237$), кокс ($\text{C}_{\text{нел}} = 86,41$; $\text{A}^{\text{с}} = 11,9$ ($\text{SiO}_2 = 50,46$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 29,60$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 8,98$; $\text{CaO} = 5,89$); $\text{S} = 0,68$; $V_{\text{лет}} = 1,01$ ($\text{CO}_2 = 13,20$; $\text{CO} = 24,10$; $\text{CH}_4 = 0,9$; $\text{H}_2 = 39,50$; $\text{N}_2 = 22,30$)).

Расчет равновесных концентраций выполнялся с учетом возможности вдувания в горн доменной печи природного газа от 0 до 150 м³/т чугуна и обогащения дутья кислородом от 0 до 150 м³/т чугуна. Химический состав природного газа принят следующим, % (об.): $\text{CH}_4 = 97,807$; $\text{C}_2\text{H}_6 = 0,922$; $\text{C}_3\text{H}_8 = 0,293$; $\text{C}_4\text{H}_{10} = 0,099$; $\text{C}_5\text{H}_{12} = 0,017$; $\text{C}_6\text{H}_{14} = 0,006$; $\text{CO}_2 = 0,069$; $\text{N}_2 = 0,725$; $\text{O}_2 = 0,05$; $\text{He} = 0,012$. Коэффициент замены кокса природным газом принят 0,7 кг/м³ [5].

Исходный состав газовой фазы доменной печи для определения равновесных концентраций рассчитывался исходя из реакций неполного окисления углеродсодержащего топлива и взаимодействия кислорода дутья с углеродом кокса в фурменной зоне печи:



Результаты расчета равновесных концентраций газовых компонентов и соединений железа в доменной печи, выполненного с использованием программы HSC Chemistry 6.12, при вдувании 100 м³ природного газа/т чугуна и обогащении дутья кислородом в количестве 100 м³/т чугуна показаны на рис. 2.

Полученные данные свидетельствуют о возможности вторичного образования CH_4 в условиях доменной печи. Концентрация CH_4 в доменном газе зависит от количества водорода, образовавшегося в горновом газе, источником которого может быть вдуваемое то-

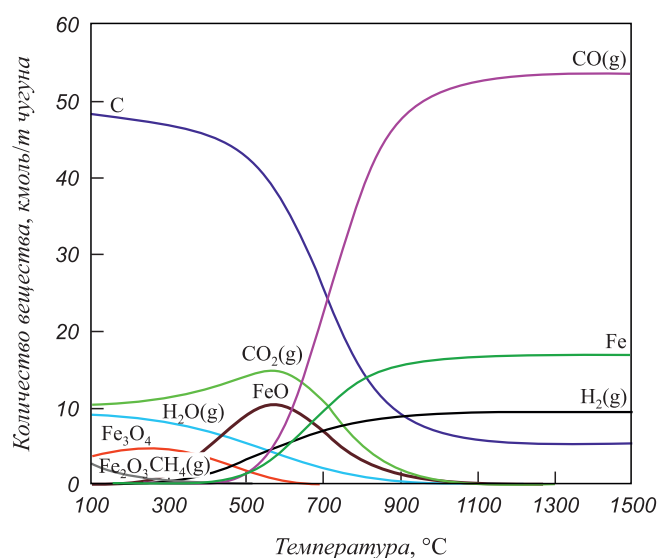


Рис. 2. Результаты моделирования равновесных концентраций веществ в доменной печи

пливо и влажность дутья. Принимая во внимание, что влажность дутья, как правило, поддерживается на минимальном уровне, выполнен расчет зависимости равновесной концентрации CH_4 от количества вдуваемого в горн природного газа. Полученные данные равновесной концентрации CH_4 при вдувании природного газа (до $150 \text{ м}^3/\text{т}$ чугуна) и обогащении дутья кислородом ($1 \text{ м}^3/\text{м}^3$ природного газа) показаны на рис. 3.

Наличие CH_4 в доменном газе наблюдается и при отсутствии природного газа, однако оно является незначительным [менее $0,1 \%$ (об.)]. При увеличении количества вдуваемого топлива равновесная концентрация существенно возрастает до $1,58 \%$ (об.) при расходе $150 \text{ м}^3/\text{т}$ чугуна.

Концентрация CH_4 возрастает при понижении температуры в печи ниже 900°C , что соответствует верхней ступени теплообмена, достигая максимальных значений в диапазоне $300 - 360^\circ\text{C}$. Дальнейшее снижение температур ведет к сокращению концентрации метана. Следует отметить, что температура выхода колошникового газа ($150 - 400^\circ\text{C}$) соответствует максимальным равновесным концентрациям CH_4 .

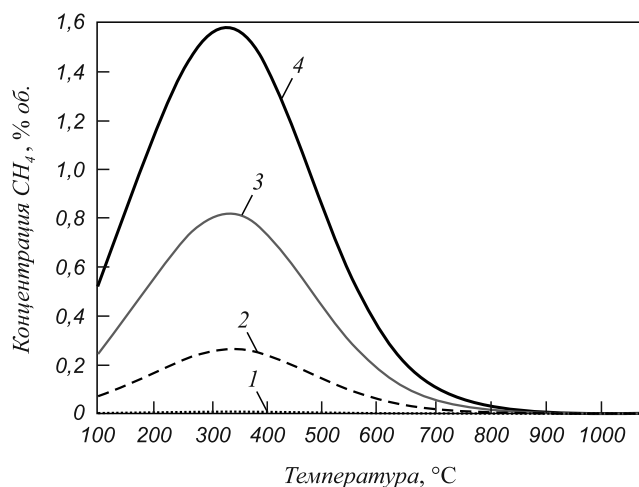


Рис. 3. Зависимость равновесной концентрации CH_4 в доменном газе от температуры и количества вдуваемого природного газа в горн печи:

1 — без природного газа; 2 — 50 м^3 природного газа/т чугуна; 3 — 100 м^3 природного газа/т чугуна; 4 — 150 м^3 природного газа/т чугуна

Обогащение дутья кислородом обеспечивает снижение концентрации CH_4 в колошниковом газе до $0,4 \%/ \text{м}^3$ кислорода и сдвиг температур максимальной концентрации CH_4 в сторону увеличения (рис. 4). Повышение давления в печи ведет к увеличению концентрации CH_4 в размере около $0,3 \%$ на 1 атм .

При использовании в качестве альтернативы пылеугольного топлива также возможно вторичное образование CH_4 в колошниковом газе. Расчет равновесных концентраций CH_4 в доменном газе при использовании пылеугольного топлива выполнен для трех марок углей (АС, Г, Т), а также смеси углей (50% АС, 50% Г). Характеристики пылеугольного топлива, приготовленного из указанных марок углей для вдувания в доменную печь, приняты согласно [9] и представлены в табл. 2.

Для расчетов принимался расход пылеугольного топлива в количестве 200 кг/т чугуна с коэффициентом замены кокса $0,8$ [10]. Состав горнового газа рассчитывался, исходя из полной газификации пылеугольного топлива в фурменной зоне доменной печи при обогащении дутья кислородом в количестве $0,5 \text{ м}^3/\text{кг}$ пылеугольного топлива [11].

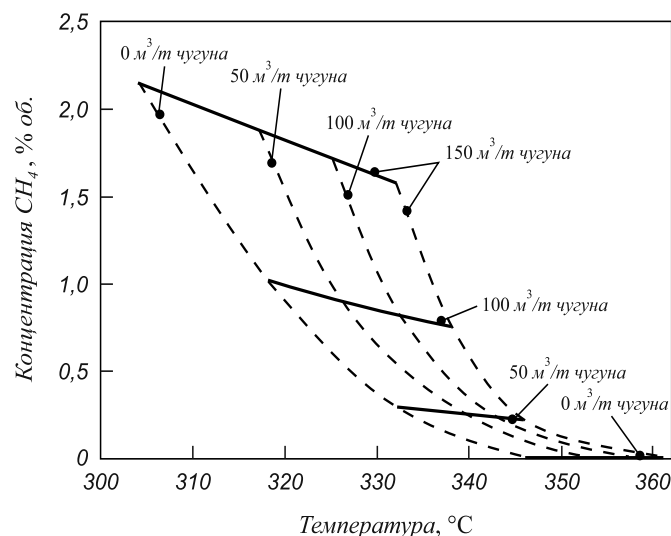


Рис. 4. Зависимость максимальной равновесной концентрации CH_4 в доменной печи от температуры, расхода природного газа и кислорода:

— — — расход кислорода; — — — расход природного газа

Таблица 2

Состав пылеугольного топлива из донецких углей при вдувании их в доменную печь

Марка угля	Состав углей, %						
	С ^p	H ^p	O ^p	N ^p	S ^p	W ^p	A ^p
АС	86,60	2,25	0,85	1,20	1,00	0,50	7,60
Т	81,00	3,80	1,00	1,30	1,30	0,50	11,10
Г	70,20	5,20	9,20	2,50	0,30	0,50	12,10
Смесь (50 % АС + 50 % Г)	78,50	3,80	5,10	1,35	0,65	0,50	9,92

Результаты расчета равновесных концентраций компонентов доменного газа при использовании пылеугольного топлива показали возможность образования CH_4 в концентрациях, % (об.): до 0,2 для газовых углей; до 0,12 для тощих углей; до 0,05 для антрацита; до 0,11 для смеси углей.

Таким образом, увеличение содержания летучих в углях для приготовления пылеугольного топлива ведет к повышению равновесных концентраций CH_4 в колошниковом газе. Принимая во внимание, что оптимальные параметры работы доменных печей достигаются при использовании смеси углей с различной степенью углефикации, вторичное образование метана не исключено даже при работе печей без природного газа. Влияние температуры, давления и содержания кислорода в дутье на образование CH_4 в колошниковом газе при использовании пылеугольно-

го топлива имеет аналогичные закономерности, как и для природного газа.

Механизм вторичного образования CH_4 в шахте доменной печи вероятно связан с реакциями, происходящими в газовой фазе между компонентами H_2 , CO , CO_2 , H_2O , а также реакциями с углеродом кокса при температуре 300 – 900 °С. При понижении температуры ниже 300 °С происходит снижение концентрации CH_4 (см. рис. 2) в результате преобладающих реакций CH_4 с CO , CO_2 и O_2 с образованием H_2O , H_2 и выпадением сажистого углерода (табл. 3).

Результаты выполненных расчетов позволяют сделать оценку объемов выбросов CH_4 в атмосферу при производстве чугуна на металлургических предприятиях России. Для расчета потенциальных выбросов CH_4 , приведенных в табл. 4, 5, использовались следующие параметры и источники данных:

Таблица 3

Характеристика некоторых реакций вторичного образования и разрушения CH_4 в доменной печи, $\log(K)^1$

Реакция	Температура, °С					
	0	200	400	600	800	1000
$\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$	10,04	3,88	1,19	–0,33	–1,32	–2,01
$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	28,16	11,32	4,23	0,30	–2,20	–3,92
$\text{C} + 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + 2\text{CO}_2$	21,39	8,62	3,35	0,50	–1,27	–2,47
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	22,49	8,95	3,15	–0,12	–2,22	–3,70
$2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	33,83	13,69	5,31	0,72	–2,17	–4,15
$\text{CH}_4 + \text{CO} = 2\text{C} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	10,29	2,41	–0,34	–1,50	–2,03	–2,27
$\text{CH}_4 + 2\text{CO} = 3\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	26,19	11,00	4,89	1,60	–0,44	–1,82
$\text{CH}_4 + 2\text{CO} = 2\text{C} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	13,74	5,93	2,93	1,39	0,47	–0,14
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	2,40	1,19	0,77	0,55	0,42	0,32
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	153,21	88,38	62,12	47,90	38,96	32,83
$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	31,53	26,03	24,17	23,29	22,77	22,42

¹ Константы равновесия реакций определены с использованием программы HSC Chemistry 6.12

Таблица 4

Расчет выбросов CH_4 в результате потерь доменного газа

Параметр	Значение		
	минимальное	максимальное	среднее
Выход доменного газа, м³/т чугуна	1250	2150	1430
Потери доменного газа, % (об)	0,5	2,5	1,5
Содержание метана в доменном газе, % (об.)	0,2	1,3	0,6
Удельные выбросы CH_4 , м³/т чугуна	0,013	0,699	0,129
Плотность CH_4 , кг/м³	0,668	0,668	0,668
Удельные выбросы CH_4 , кг/т чугуна	0,008	0,467	0,086
Производство чугуна в России (2010 г.), тыс. т/год	47 812,7	47 812,7	47 812,7
Выбросы CH_4 , т/год	399,4	22 324,0	4111,8
Коэффициент перевода в CO_2 -эквивалент, т CO_2 /т CH_4	21,0	21,0	21,0
Выбросы CH_4 в CO_2 -эквиваленте, т CO_2 -экв./год	8386,5	468 803,3	86 347,0

- выход доменного газа, расход природного газа, расход кислорода, производство чугуна в России приняты по состоянию на 2010 г. согласно [12];
- содержание CH_4 в доменном газе определено на основе диаграммы (рис. 3), исходя из фактического расхода природного газа ($40 - 125 \text{ м}^3/\text{т}$ чугуна) и кислорода (до $115 \text{ м}^3/\text{т}$ чугуна) при производстве чугуна в России и составляет от 0,2 до 1,3 % (об.), что хорошо согласуется с имеющимися данными по химическому составу доменного газа металлургических предприятий [6];
- потери доменного газа оценены по данным балансов доменного газа некоторых металлургических предприятий России в диапазоне 0,5 – 2,5 %;
- коэффициент недожога доменного газа при его сжигании и коэффициент перевода выбросов CH_4 в эквивалент выбросов CO_2 определены согласно данным МГЭИК [3, 13];
- плотность CH_4 при стандартных условиях принята согласно [14].

Результаты расчетов, приведенные в табл. 4, 5 показывают, что удельные выбросы CH_4 в атмосферу в результате потерь доменного газа при загрузке шихты в доменные печи и распределении доменного газа могут составлять 0,008 – 0,467 кг/т чугуна при содержании CH_4 в доменном газе от 0,2 до 1,3 %. Удельные выбросы от неполного сжигания доменного газа могут составлять 0,008 – 0,091 кг/т чугуна.

По данным Национального кадастра антропогенных выбросов парниковых газов России выбросы CH_4 от предприятий черной металлургии в 2010 г. составили 21,5 тыс. т, не включая поступления при использовании доменного газа [1]. Таким образом, рассчитанный (см. табл. 4, 5) средний уровень выбросов при производстве чугуна в России в 2010 г. (около 5,5 тыс. т CH_4

или 115 тыс. т CO_2 -эквивалента) составляет дополнительно около 25 % выбросов CH_4 в черной металлургии от данных Национального кадастра.

Дальнейшие инструментальные и теоретические исследования условий образования метана в доменных печах, установления их зависимости от технологических параметров печей, а также эффективности использования доменного газа позволят усовершенствовать мониторинг выбросов загрязняющих веществ на металлургических предприятиях и повысить полноту и точность данных в Национальном кадастре антропогенных выбросов парниковых газов России.

Выводы. На основе термодинамических расчетов показана возможность вторичного образования CH_4 в колошниковом газе доменных печей в результате взаимодействия водорода с углеродом кокса, CO , CO_2 , H_2O доменного газа в верхней части шахты доменной печи при температуре ниже 1000°C , соответствующей верхней ступени теплообмена. Концентрация CH_4 может составлять от 0,2 до 1,3 % (об.) в зависимости от используемых видов топлива, обогащения дутья кислородом, температуры выхода колошникового газа и избыточного давления. В связи с высокой скоростью прохождения дутья через доменную печь равновесные концентрации газов в печи могут не достигаться, тем не менее содержание CH_4 в доменном газе следует ожидать при вдувании в печь природного газа и температуре выхода колошникового газа $150 - 400^\circ\text{C}$, соответствующей максимальным равновесным концентрациям CH_4 . Выбросы CH_4 в атмосферу в результате потерь доменного газа и его неполного окисления при горении могут составить от 0,008 до 0,558 кг/т чугуна. Средний уровень выбросов при производстве чугуна в России в 2010 г. по данным расчетов составил около 5,5 тыс. т CH_4 или 115 тыс. т CO_2 -эквивалента.

Таблица 5

Расчет выбросов CH_4 в результате недожога доменного газа

Параметр	Значение		
	минимальное	максимальное	среднее
Выход доменного газа, $\text{м}^3/\text{т}$ чугуна	1250	2150	1430
Потери доменного газа, % (об.)	0,5	2,5	1,5
Объем сжигания доменного газа, $\text{м}^3/\text{т}$ чугуна	1 244	2 096	1 409
Содержание метана в доменном газе, % (об.)	0,2	1,3	0,6
Коэффициент недожога	0,005	0,005	0,005
Удельные выбросы CH_4 , $\text{м}^3/\text{т}$ чугуна	0,012	0,136	0,042
Плотность CH_4 , $\text{кг}/\text{м}^3$	0,668	0,668	0,668
Удельные выбросы CH_4 , $\text{кг}/\text{т}$ чугуна	0,008	0,091	0,028
Производство чугуна в России (2010 г.), тыс. т/год	47 812,7	47 812,7	47 812,7
Выбросы CH_4 , т/год	397,4	4353,2	1350,0
Коэффициент перевода в CO_2 -эквивалент, т $\text{CO}_2/\text{т}$ CH_4	21,0	21,0	21,0
Выбросы CH_4 в CO_2 -эквиваленте, т CO_2 -экв./год	8344,5	91 416,6	28 350,6

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Национальный доклад Российской Федерации о кадастре антропогенных выбросов из источников и абсорбции поглотителями парниковых газов, не регулируемых Монреальским протоколом за 1990 – 2009 г. Ч. 1 / А.И. Нахутин, М.Л. Гитарский, А.А. Романовская и др. – М.: ФГБУ «ИГКЭ Росгидромета и РАН», 2012. – 386 с.
2. Люнген Х.Б., Петерс М., Шмеле П. // Черные металлы. Август – сентябрь 2010. С. 52 – 65.
3. Руководящие принципы национальных инвентаризаций парниковых газов МГЭИК, 2006 г. // Программа МГЭИК по национальным кадастрам парниковых газов / Под ред. Х.С. Игглестон, Л. Буэндия, К. Мива и др. – Япония: ИГЕС, 2007.
4. Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). Best Available Techniques Reference Document on the Production of Iron and Steel. – European Commission, 2001. – 383 p.
5. Металлургия чугуна: Учеб. для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. / Под ред. Ю.С. Юсфина – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 774 с.
6. Лисиенко В.Г., Щелоков Я.М., Ладыгичев М.Г. Хрестоматия энергосбережения: Справ. В 2-х т. Т. 1 – М.: Теплотехник, 2005. – 688 с.
7. Доменное производство: Справ. В 2-х т. Т. 1. Подготовка руд и доменный процесс / Под ред. Вегмана Е.Ф. – М.: Металлургия, 1989. – 496 с.
8. Юсфин Ю.С., Леонтьев Л.И., Черноусов П.И. Промышленность и окружающая среда. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2002. – 469 с.
9. Аносов В.Г., Фоменко А.П., Крутас Н.В., Цаплина Т.С. // Металургія (Наукові праці ЗДІА). – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2009. Вип. 20. С. 37 – 43.
10. Ярошевский С.Л. // Наукові праці. «Металургія». – Донецький національний технічний університет, 2007. Вип. 9(122). С. 19 – 30.
11. Аносов В.Г., Лаптев Д.А. // Металургія (Наукові праці ЗДІА). – Запоріжжя: РВВ ЗДІА, 2011. Вип. 23. – 8 с.
12. Техничко-економические показатели работы печей и агрегатов предприятий черной металлургии России в 2010 году. Ежегодный статистический сборник. Ч. 1. Работа аглофабрик, доменных печей и коксовых батарей // ЦНИИ Информации и технико-экономических исследований черной металлургии, 2011 г.
13. Пересмотренные руководящие принципы национальных инвентаризаций парниковых газов, МГЭИК. 1996. Т. 2: Рабочая книга по инвентаризации парниковых газов. / Под ред. Д.Т. Хоутона, Л.Г. Мейра Филхо, Б. Лим и др. – Великобритания, Межправительственная группа экспертов по изменению климата (МГЭИК), Организация экономического сотрудничества и развития (ОЭСР), Международное энергетическое агентство (МЭА), 1997.
14. ГОСТ 30319.1-96. Газ природный. Методы расчета физических свойств. Определение физических свойств природного газа, его компонентов и продуктов его переработки.

© 2012 г. *Р.А. Казаков, Г.С. Подгородецкий, Ю.С. Юсфин, В.П. Зволинский*
Поступила 15 мая 2012 г.