

УДК 669.431.6

А.П. Мешалкин, Ю.И. Сокур., Л.В.Камкина, В.А Мешалкин
**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ЭНЕРГОРЕСУРСОВ
ПРИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНО-ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКЕ
РЯДА ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ**

Анотация. Рассмотрены технологические особенности тепловой обработки техногенных отходов с использованием вторичных энергоресурсов материалов растительного происхождения

Ключевые слова: техногенные отходы, пиролиз, термодинамика, вторичная энергия.

Введение

Экономическая стабилизация экономики Украины достигается путем рационального, обоснованного теоретически и проверенного практикой, внедрения технологических разработок, позволяющих получать требуемые результаты с минимальными затратами сырья, времени и энергии. Рациональное использование потенциала полезных свойств техногенных отходов различных производств, включая его сырьевую, энергетическую и другие составляющие, является одним из наиболее эффективных направлений развития экологически чистых процессов производства металлов.

Постановка задачи

Рециклинг отходов основных металлургических процессов, по способу [1] заключается в проведении комплексной тепловой их обработки совместно с отходами растительного происхождения. Диапазон свойств получаемых материалов целевого назначения в этом способе обосновывается выбором состава, соотношений исходных компонентов и условий проведения обжига с учетом происходящих при этом процессов физико-химического взаимного реагирования. Результатом контролируемого обжига является получение новых, материалов с прогнозируемыми свойствами.

Анализ результатов исследовательских работ, проведенных кафедрой теории металлургических процессов и общей химии НМетАУ в лабораторных и промышленных условиях, свидетельствуют об эко-

номической, технологической и экологической эффективности производства и применения в основных металлургических процессах материалов целевого назначения, полученных совместным обжигом смесей на основе отходов растительного происхождения и ряда техногенных отходов металлургии [2,3]. В качестве отходов металлургии могут быть использованы трудноутилизируемые шламы и пыли газоочистки сталеплавильных цехов и цехов по производству металлургической извести. В качестве углеродсодержащего материала – отходы растительного происхождения и их переработки, энергетическая ценность которых составляет около 5000 кДж/кг.

В процессе получения новых материалов по предлагаемой схеме совместной восстановительно-тепловой обработки ряда компонентов этот материал, проходя стадию пиролиза, выполняет функции восстановителя, регулятора свойств рабочей атмосферы агрегата и, частично, топлива. Назначение конечного продукта определяется количеством и соотношением исходных компонентов, а также режимом их термообработки.

Технологическая гибкость процесса их совместной термической обработки позволяет получать новые материалы с комплексом приобретенных свойств: шлакообразующие смеси для теплоизоляции стали в ковшах и агрегатах, десульфурации, дефосфорации, раскисления и науглероживания стали, использования в качестве защитных смесей в кристаллизаторе машин непрерывного литья стальных заготовок, высокоактивного восстановителя и в качестве альтернативного вида топлива.

Анализ тепловой стороны этих процессов свидетельствует о возможности и целесообразности более полного использования топливной и тепловой составляющих вторичных энергоресурсов при использовании отходов растительного происхождения.

Целью работы является разработка рациональной технологической схемы получения материалов целевого назначения на основе техногенных отходов с более полным использованием вторичных ресурсов сырья и энергии.

Результаты исследования и их обсуждение.

Принципиально, обжиговые печи отличаются схемами движения исходного материала и отходящих газов, которые могут существенно влиять на показатели процесса обжига. Одной из наиболее эф-

фективной, из ранее предлагаемых схем проведения совместного обжига исходных компонентов, является схема с прямоточно-противоточным режимом работы обжиговой печи [4]. Ее реализация позволяет расширить технологические возможности процесса и снизить удельные затраты на производство. По этой схеме тепловая и топливная составляющие энергии отходящих газообразных продуктов, образующихся при горении летучих и части пироуглерода, не в полной мере используется в процессе производства пироуглерода, «черной» извести [5] и защитных смесей для изоляции зеркала жидкого металла в изложнице, ковшах и в кристаллизаторе МНЛЗ.

Анализ термодинамических равновесий химических реакций в широком интервале температур, имеющих место при термической обработке отходов растительного происхождения, позволили установить некоторые особенности. Процессы горения летучих продуктов пиролиза отходов растительного происхождения, с участием образующегося пироуглерода, протекают в гетерогенной системе, ограниченной рабочим пространством обжигового агрегата (вращающаяся печь). Термодинамические характеристики экзотермических реакций, имеющих место при термической обработке углеродсодержащих отходов растительного происхождения, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристика основных термодинамически параметров реакций

Реакции	Значения величин термодинамических параметров основных реакций при температурах 300/800/1300 (°C)		
	ΔH , Ккал (-)	ΔG , Ккал (-)	Кр
$2H_2 + O_2 = 2H_2O$	116,83/118,64/ 119,68	102,97/90,197/ 76,703	$1,84 \cdot 10^{39}/2,35 \cdot 10^{48}/$ $4,54 \cdot 10^{10}$
$2CO + O_2 = 2CO_2$	135,58/134,95/ 133,85	111,39/90,44/ 69,92	$2,99 \cdot 10^{42}/2,63 \cdot 10^{18}/$ $5,18 \cdot 10^9$
$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$	191,31/191,61/ 192,76	191,31/191,31/ 190,96	$9,05 \cdot 10^{72}/9,22 \cdot 10^{38}/$ $3,40 \cdot 10^{26}$
$C + CO_2 = 2CO$	(+)41,47/+40,60/39,26	(+)/16,96/24,79	$3,41 \cdot 10^7/7,13/$ $2,78 \cdot 10^3$
$2C + O_2 = 2CO$	52,63/53,80/55,34	52,63/98,82/ 119,51	$3,49 \cdot 10^{29}/1,34 \cdot 10^{20}/$ $4,02 \cdot 10^{16}$

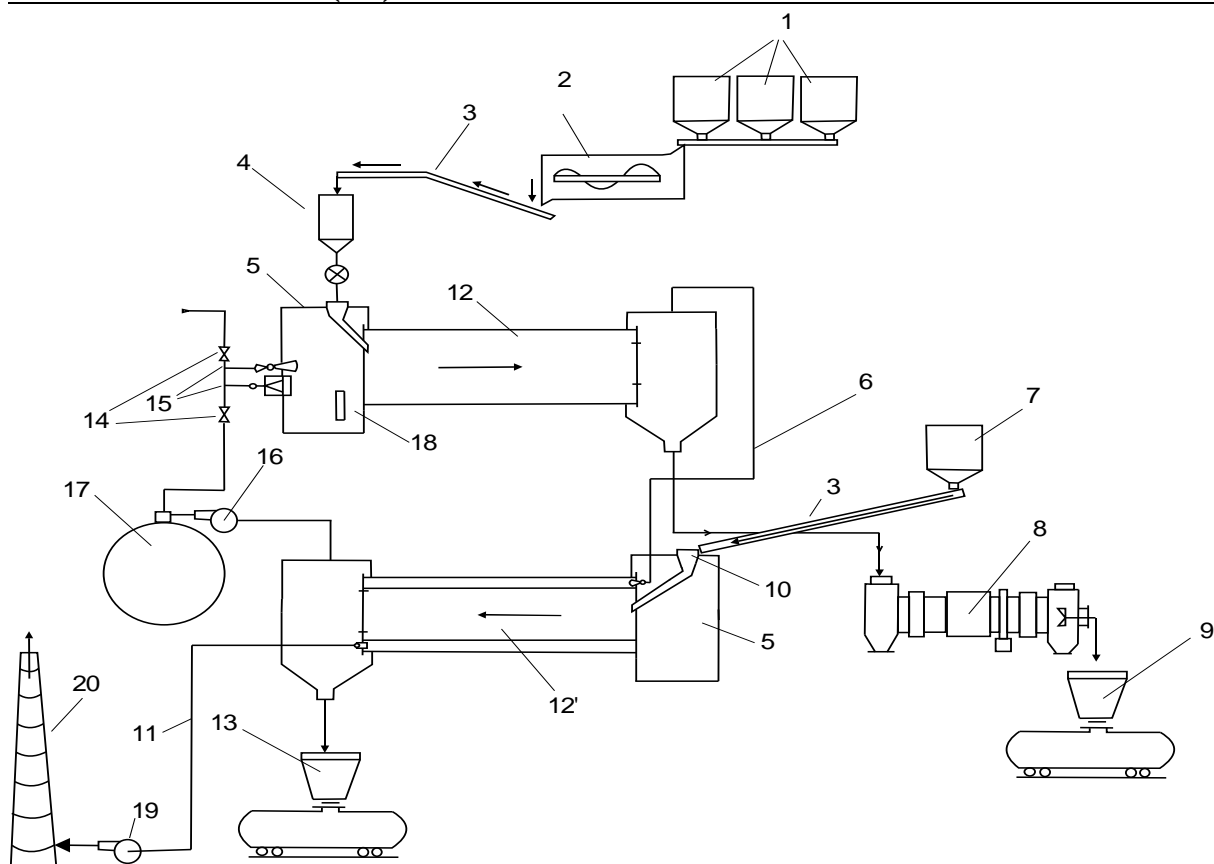
Над поверхностью пересыпающегося слоя также возможно протекание реакция конверсии метана (основной составляющей пирогазов) с участием диоксида углерода по следующей реакции $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ со значительным эндотермическим эффектом (246,9 кДж/моль). Параллельно с указанной реакцией в реальных условиях обжига возможно и взаимодействие с участием нагретого до 800-1000⁰С пиролизного углерода и диоксида углерода по следующей обратимой реакции с поглощением теплоты и увеличением объема $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$, $\Delta H^0 = 172580$ кДж/моль.

В лабораторных условиях изучены особенности низкотемпературного пиролиза различных отходов растительного происхождения, в интервале температур 250-350⁰С с отбором и анализом химического состава пирогазов после удаления исходной влаги. Высокотемпературный пиролиз осуществляли в интервале температур 800-1200⁰С с анализом химического состава продуктов горения пирогазов.

Анализ результатов исследования особенностей пиролиза отходов различных видов растительного сырья при их обжиге в интервале температур 250-1200⁰С позволили обосновать возможность более рационального использования вторичной энергии (ее топливной составляющей) газообразных продуктов низкотемпературного пиролиза. Показано, что способ совместной восстановительно – тепловой обработки отходов может быть более эффективно реализован по двухуровневой замкнутой схеме с использованием кинематических и транспортных устройств (рис. 1).

Представленная схема термической обработки материалов основана на параллельном проведении в агрегатах с пересыпающимся слоем следующих технологических процессов:

- на первом уровне осуществляется высокотемпературный пиролиз отходов растительного происхождения в смеси с компонентами, определяющими свойства и назначения готового продукта;
- на втором уровне осуществляется низкотемпературный пиролиз одного (или нескольких) компонентов – отходов растительного происхождения с получением активного углеродсодержащего восстановителя, альтернативного вида топлива и других материалов.



- 1 – бункера для исходных компонентов – отходов;
 2 – смесительное устройство; 3 – передающее устройство;
 4 – бункер с дозатором смеси компонентов – отходов;
 5 – загрузочные камеры печей; 6 – поток отходящих из реактора первого уровня высокотемпературных продуктов горения;
 7 – бункер с дозатором отходов растительного происхождения;
 8 – барабан – охладитель готовой продукции (ШОС);
 9 – емкость для ШОС; 10 – узел загрузки реактора низкотемпературного уровня; 11 – поток отходящих газов;
 12, 12' – барабанные вращающиеся обжиговые печи первого и второго уровня; 13 - емкость для пироуглерода;
 14 – запорно – регулировочный клапан пирогазов; 15 – газовая горелка с форкамерой; 16 – нагнетатель пирогазов;
 17 – накопительный резервуар пирогазов;
 18 – задвижка для регулирования расхода воздуха в камере сгорания высокотемпературной печи;
 19 – дымосос; 20 – дымовая труба

Рисунок 1 - Схема двухуровневой технологической линии для получения материалов на основе техногенных отходов

В условиях тепловой обработки в реакторах двух уровней возможно протекание следующих процессов, обеспечивающих получение ряда углеродсодержащих реагентов широкого спектра составов и свойств. В реакторе первого уровня, где происходит совместная восстановительно - тепловая обработка ряда компонентов - отходов, в атмосфере печи с коэффициентом избытка кислорода $\alpha = (0,8-0,9)$ с пиролизом отходов растительного происхождения, возможно протекание в диапазоне температур от минимальной до $1200-1300^{\circ}\text{C}$ ряда физико-химических процессов (табл. 2). В низкотемпературном реакторе второго уровня реализуются процессы и превращения, обусловленные температурным интервалом (250-350 $^{\circ}\text{C}$) и видом обрабатываемого материала в условиях исключения его контакта с потоком отходящих из реактора первого уровня газов, для которых характерны высокие температура и окислительный потенциал.

Таблица 2

Характеристика основных процессов
в реакторах первого и второго уровней

Реактор I уровня (600-1200 $^{\circ}\text{C}$)
Удаление всей влаги из исходной смеси и горение пиролизных газов, укрупнение частиц шлакообразующего материала за счет исходной влаги, выделяющихся смол и битумов и высокотемпературная прокалка конечного продукта
Реактор II уровня (250-350 $^{\circ}\text{C}$)
Удаление большей части влаги и пиролизных газов, частично смол и битумов из материалов растительного происхождения, карбонизация, укрупнение частиц пироуглерода и их низкотемпературная прокалка

Сравнительный анализ величин термодинамических параметров рассмотренных реакций (табл. 1) для реального интервала температур показывает, что в условиях недостатка кислорода $\alpha = (0,8-0,9)$ в высокотемпературном реакторе с пересыпающимся слоем достигаются условия, предохраняющие пироуглерод многокомпонентной исходной смеси от значительного окисления. Очевидно, этот эффект достигается тем, что над поверхностью пересыпающегося слоя исходных компонентов существует «защитная» зона в основном из продуктов пиролиза (CH_4 , CO и H_2). В дальнейшем происходит их сгорание с

передачей части тепловой энергии слою пересыпающегося материала и материалу футеровки печи. В зоне прокалики материала, нагретого до максимально допустимого уровня температур, (после практически полного удаления и сгорания летучих) происходит незначительное с практической стороны выгорание пироуглерода из готовой смеси. Экспериментально установлено, что окисляется лишь незначительная часть пироуглерода смеси ~5-7 %, что также улучшает тепловой баланс процесса и приводит к соответственному снижению удельного расхода газообразного топлива. Регулирование уровня использования теплоты экзотермических реакций горения пирогазов, который в несколько раз превышает затраты на эндотермические реакции, может быть достигнуто путем изменения аэродинамики потоков отходящих газов [4].

Интенсификация процесса обжига в основном должна быть направлена на обеспечение рационального режима обжига материала в печи за счет снижения энергозатрат при одновременном обеспечении высокой производительности агрегата и качества продукта на требуемом уровне. Особенностью разработанной схемы организации двухуровневого технологического процесса является то, что тепловая энергия газов, отходящих из реактора первого уровня с температурой около 1100⁰С, передается и используется в реакторе второго уровня для поддержания в его рабочем пространстве температуры на уровне 250-350⁰С, необходимой и достаточной для осуществления низкотемпературного пиролиза только отходов растительного происхождения. При этом, для обеспечения восстановительной (слабоокислительной) атмосферы в низкотемпературном реакторе второго уровня, что способствует увеличению выхода материала по углероду, высокотемпературные газообразные продукты из реактора первого уровня направляются в щелевой зазор реактора второго уровня между основным слоем теплоизоляционного материала и рабочим слоем футеровки. Это способствует передаче тепловой энергии газов объекту пиролиза – материалам на основе отходов растительного происхождения. В последующем энергия низкотемпературных пирогазов, отходящих из реактора второго уровня (ее топливная составляющая) используется в качестве дополнительного источника тепловой энергии в высокотемпературном реакторе.

Таким образом, при реализации этой схемы происходит рециклинг вторичных энергоресурсов, позволяющий существенно снизить удельный расход природного газа. Диапазон изменения расхода пирогазов из накопительного резервуара определяется уровнем достигаемого в нем давления, а полнота сгорания пирогазов регулируется за счет автоматического изменения подсоса воздуха через шиберный затвор агрегата первого уровня. Возможен и вариант их прямой подачи к горелочному устройству, дополнительно установленному на высокотемпературной печи.

Технологический процесс двухуровневой схемы производства материалов многоцелевого назначения реализован в лабораторных условиях. С использованием ряда техногенных отходов (прокатная окалина, пылевидные отходы газоочистных сооружений конвертерного цеха, производства металлургической извести и отходы растительного происхождения) получены следующие опытные материалы:

- в высокотемпературном реакторе:

1. ШОС для десульфурации стали, содержащая 9,5 % С; 60,8 % СаО, 5,6 % FeO и 24,4 % SiO₂;
2. ШОС для дефосфорации стали, содержащая 4,2 % С; 59,8 % СаО, 5,6 % FeO и 25,4 % SiO₂;

- в низкотемпературном реакторе:

1. Пироуглерод (продукт пиролиза отхода растительного происхождения), содержащий 91,7 % углерода с зольностью 6-8% и влажностью 1,5-2,0%.

При изменении направления движения отходящих из высокотемпературного реактора отходящих газов путем их подачи внутрь низкотемпературного реактора:

2. Металлургическая известь со степенью обжига ~ 85 - 88 %.

При совместном обжиге смеси исходных материалов различного фракционного и химического состава одновременно в характерных зонах по длине печи осуществляется ряд физико-химических превращений окислительно-восстановительного характера с различными знаками теплового эффекта, изменяющими газодинамические условия в замкнутом объеме печи. Нестабильность газодинамических характеристик печи вызывает отклонения в режиме горения топлива,

вследствие чего изменяется положение факела, влияющее на положение характерных зон, снижается его устойчивость во времени.

В условиях НГДЗ изучены особенности совместного обжига гидролизного лигнина и мелкодисперсных отходов производства металлургической извести в печи высокотемпературного обжига с шамотной футеровкой. Изменялись типы горелочных устройств (диффузорные и инжекционные), количество и место их расположения, которое позволяло проводить процесс в режимах прямо- или противотока. Низкотемпературный обжиг лигнина исходной влажности (~50%) осуществляли в переоборудованном вращающемся холодильнике с двухслойной огнеупорной футеровкой, обеспечивающей изоляцию материала от потока газов, поступающих из реактора высокотемпературного обжига. Это исключало самовоспламенения летучих ($t_{св} \sim 200^{\circ}\text{C}$), выделяющихся при пиролизе лигнина, которые направлялись по одной схеме к горелке, установленной в загрузочной и по другой – к камере выгрузки готового материала пиролигнина или «черной» извести [3].

Дополнительно, с целью увеличения технологической гибкости предлагаемой технологической схемы, при проведении экспериментов изменяли направление движения потока высокотемпературных газообразных продуктов. При их подаче в рабочее пространство низкотемпературного реактора без изолирования исходной смеси углеродсодержащих отходов растительного происхождения и пылевидных отходов производства извести получена опытная партия «черной извести», с содержанием 82,4% CaO, 11,3% C и 5,4% SiO₂. В другом эксперименте, по измененной схеме с подачей высокотемпературного потока газов из реактора первого уровня непосредственно в рабочее пространство низкотемпературного реактора, проведена диссоциация известняка Докучаевского месторождения (фракция 8-10 мм) и получен материал, содержащий около 86,4% CaO. Реализация этих процессов в низкотемпературном реакторе не требовала дополнительного использования природного газа в качестве топлива.

В отдельных экспериментах на промышленных установках отходящие горючие пирогазы подавались от низкотемпературного реактора, где проводили пиролиз лигнина, через горелку низкого давления, дополнительно установленную в камере загрузки либо выгрузки высокотемпературной печи при работе печи в режимах прямо- или

противотока. Наиболее устойчивая работа этого дополнительно установленного горелочного устройства характерна для варианта подачи пирогазов навстречу потоку обжигаемого материала при установке основной газовой горелки на противоположной стороне печи в камере загрузки смеси исходных компонентов.

Дополнительно при изучении высокотемпературного обжига на промышленной печи установлено следующее. При контакте пирогазов с разогретой до $>800^{\circ}\text{C}$ футеровкой печи происходило их самовоспламенение. Догорание газообразных летучих происходило вплоть до зоны прокалики обжигаемого материала, что обеспечивало минимальное их содержание в готовом продукте. В режиме противотока с двумя, расположенными на противоположных концах печи горелками, установлена неустойчивость факела у загрузочной камеры, образующегося при горении газовой смеси. Это проявлялось в периодическом отрыве последнего от среза сопла горелки, что, очевидно вызвано влиянием встречных потоков газообразных продуктов. При замене горелки диффузорного типа на инжекционную достигнуто устойчивое горение газовой смеси с максимально возможной стабилизацией ее горения. Это привело и к значительной турбулизации газовой смеси (затопленной турбулентной струи), что ускоряло процесс и полноту сгорания газа.

Повышение эффективности предлагаемой схемы термической обработки ряда техногенных отходов может быть достигнуто при достижении максимально возможной синхронизации процессов в двух реакторах на основе контроля в них таких параметров, как разрежение в загрузочных камерах, температура, состав и количество отходящих газов (соотношение CO/CO_2) и расходы смесей компонентов на входе в реакторы.

Установлено, что использование тепловой энергии высокотемпературных продуктов сгорания летучих, образующихся в реакторе первого уровня, позволяет провести полноценный процесс низкотемпературного пиролиза отходов растительного происхождения и получить ряд материалов с высоким содержанием пироуглерода. А использование потока низкотемпературных пирогазов (25-30 % CO , % 15-17% CH_4 , ~ 50% H_2 и 2-4% CO_2), выделяющихся в реакторе второго уровня, позволяет, используя их топливную составляющую вторичной энергии в качестве альтернативного источника топлива, су-

щественно, до 25 %, снизить расход газообразного топлива на процесс получения материалов в реакторе первого уровня. Полученный эффект от снижения расхода природного газа приближает работу агрегата к автогенному режиму. Практически, с учетом теплотерь, общая экономия газообразного топлива при совместном обжиге ряда техногенных отходов, включая и теплоту сгорания собственных пирогазов высокотемпературного реактора, составляет около 80%. Использование природного газа в этом случае направлено только для удаления исходной влаги из смеси компонентов.

Выводы

Реализация двухуровневой технологической схемы получения материалов широкого спектра свойств и назначения позволила более полно реализовать вторичный энергетический потенциал отходящих низко- и высокотемпературных газов. Параллельное проведение в двух агрегатах высоко- и низкотемпературного пиролиза отходов растительного происхождения дает возможность одновременно получать шлакообразующие материалы целевого назначения в реакторе первого уровня и углеродистый материал с высокой реакционно-восстановительной и теплотворной способностью и два вида извести – «черную» на основе двух техногенных отходов и кусковую после обжига известняка в реакторе второго уровня.

Применение разработанной схемы получения материалов целевого назначения из отходов производства в промышленных масштабах позволит в максимальной степени использовать их сырьевой и энергетический потенциалы, при незначительном уровне затрат на подготовку отходов и проведение их восстановительно-тепловой обработки. Использование полученных материалов с широким спектром заданных свойств и назначения в основных процессах черной металлургии позволит утилизировать ряд техногенных отходов и улучшить экологию окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент на винахід України, № 95743 «Спосіб отримання комплексних вуглецьмісних шлакоутворюючих матеріалів багатопільового призначення» / Камкіна Л.В., Мішалкін А.П., Стовба Я.В., Перескока В.В. – 2011. - Бюл. № 9.
2. А.П. Мешалкин, В.В. Перескока, В.М. Власенко, В.П. Камкин. Совершенствование шлакообразования в сталеплавильных процессах путем применения подготовленных техногенных отходов. – Дніпропетровськ: Регіональний міжвузівський збірник наукових праць «Системні технології», 2011. – Вип. 3(74). – С. 3-9.
3. Мешалкин А.П., Колбин Н.А., Гришин А.М. [и др.] Энергоресурсосберегающие технологии получения и применения порошкообразных материалов заданных свойств в черной металлургии /Бюлетень «Черная металлургия». - 2009. - С. 76-78.
4. А.с. № 1598314 SU. Линия получения изолирующей смеси для жидкой стали./ Н.И. Виниченко, А.У. Бондарь, В.М. Киричук, А.П. Мешалкин. – 1990.
5. А. с. №1474118 SU. Способ получения извести. Н. И. Виниченко, О. Л. Костелов, А.П Мешалкин, В. К. Рочняк. - 1989.