В свою очередь, окисленность шлака (рис. 3 *б*) в конечный период плавки растет быстрее, так как при снижении содержания углерода ниже [C] = 0,2 ± 0,05 % доля кислорода, идущего на реакцию с углеродом, уменьшается, а на окисление железа, соответственно, увеличивается, что может увеличить потери железа со шлаком.

Кривые скорости нагрева шлако-металлического расплава от обезуглероживания металла (рис. 3 *в*) имеют вид экспоненциальной зависимости, максимальны в начальный период и непрерывно снижаются в связи с постоянным увеличением массы шлако-металлического расплава.

Таким образом, применение математической модели обезуглероживания металла в ДСП и программы расчета составляющих $v_C$ при непрерывной подаче ЖМО по ходу плавки с интенсификацией процесса шлакообразования кислородом от ТКГ позволяет рассчитывать кривые содержания углерода в металле, окисленности шлака и скорости нагрева металла в условиях обезуглероживания в течение расчетного периода электроплавки стали с учетом непрерывной загрузки ЖМО при подаче кислорода через ТКГ, что позволяет использовать модель и ее программу для расчета управляемого окислительного рафинирования при непрерывном плавлении окатышей в ванне дуговой печи.

Проверку модели на адекватность осуществляли путем сравнения расчетных данных $v_C$ и (FeO) с данными опытных плавок из паспортов [2], [5] и результаты сравнения (разброс данных не более 10 %) свидетельствует о возможности практического использования модели (рис. 1) для управления режимом плавления ЖМО в ДСП.

Литература

1. *Бакакин, В.А.* Исследование кинетических закономерностей обезуглероживания металлического расплава / В.А. Бакакин, С.И. Филиппов, С.Н. Падерин, М.М. Волков // Изв. ВУЗов «Черная металлургия». – 1972. – № 5. – С. 5 – 7.

2. *Бартенева, О.И.* Исследование процессов нагрева и обезуглероживания металла в 150-т дуговой печи с переменной массой ванны / О.И. Бартенева, Э.Э. Меркер // Изв. ВУЗов «Черная металлургия». – 2001. – № 9. – С. 65 – 66.

3. *Григорян, В.А.* Теоретические основы электросталеплавильных процессов / В.А. Григорян, Л.Н. Белянчиков, А.Я. Стомахин. – М., 1987.

4. *Меркер, Э.Э.* Анализ процесса самораскипания сталеплавильной ванны при продувке металла кислородом / Э.Э. Меркер // Изв. ВУЗов «Черная металлургия». – 2001. – № 6. – С. 62 – 64.

5. *Меркер, Э.Э.* Энергосберегающие условия плавления металлизованных окатышей в ванне дуговой печи / Э.Э. Меркер // Бюллетень «Черная металлургия». – 2008. Вып. 1 (1297). – С. 35 – 39.

6. *Падерин, С.Н.* Термодинамика и расчеты процесса глубокого обезуглероживания стали / С.Н. Падерин, Е.П. Падерина // Изв. ВУЗов «Черная металлургия». – 2005. – № 10. – С. 19 – 24.

7. *Падерин, С.Н.* Термодинамическое моделирование окислительных процессов при обезуглероживании стали / С.Н. Падерин, П.С. Падерин, И.В. Кузьмин // Изв. ВУЗов «Черная металлургия». – 2003. – № 5. – С. 6 – 11.

8. *Трахимович, В.И.* Использование железа прямого восстановления при выплавке стали / В.И. Трахимович, А.Г. Шалимов. – М., 1982.

9. *Филиппов, С.И.* Теория металлургических процессов / С.И. Филиппов. – М., 1967.

10. *Филиппов, С.И.* Теория процесса обезуглероживания стали / С.И. Филиппов. – М., 1956.

11. *Хмелева, С.Л.* Математическое моделирование процесса обезуглероживания в электродуговой печи / С.Л. Хмелева, А.Г. Падалко // Сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции «Моделирование, программное обеспечение и наукоемкие технологии в металлургии». – Новокузнецк, – 2011. – С. 347 – 355.

УДК 621.778.04.

***Р.А. Юдин, Н.И. Шестаков, В.Р. Аншелес, И.Р. Юдин, Н.А. Тувалин***

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НЕПОЛНОГО СГОРАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

В статье приведены аналитические исследования, позволившие выявить основные закономерности неполного сжигания природного газа. Показано, что сумма объемов оксида и диоксида углерода в продуктах неполного сгорания равна стехиометрическому объему диоксида углерода: $CO_{2max} = CO + CO_2$, а сумма объемов водорода и водяных паров – стехиометрическому объему водяных паров: $H_2O_{max} = H_2 + H_2O$. Получены аналитические формулы, позволяющие рассчитывать химический состав продуктов неполного сгорания при различных режимных параметрах.

Оксид и диоксид углерода, водород и водяные пары, коэффициент расхода первичного воздуха.

The paper presents the analytical studies of the basic laws of incomplete combustion of the natural gas. It is shown that the sum of the amounts of oxide and carbon dioxide in the products of incomplete combustion is the stoichiometric volume of carbon dioxide is $CO_{2max} = CO + CO_2$, and the sum of the amounts of hydrogen and water vapor is equal to the stoichiometric amount of water vapor: $H_2O_{max} = H_2 + H_2O$. The analytical formulas of calculating the chemical composition of the products of incomplete combustion at various regime parameters are received.

Oxide and carbon dioxide, hydrogen and water vapor, flow rate of primary air.

В металлургии и машиностроении для обеспечения мало- и безокислительной термохимической обработки стали используют печи открытого нагрева с двухстадийным сжиганием природного газа. На первой стадии его сжигают при существенных недостатках воздуха, отвечающим коэффициентам расхода первичного воздуха $\alpha_1 = 0{,}45 – 0{,}60$. На второй стадии продукты неполного сгорания дожигают соответственно с коэффициентами расхода вторичного воздуха $\alpha_2 = 0{,}60 – 0{,}45$. Указанным значениям отвечает суммарный коэффициент расхода воздуха $\alpha_\Sigma = 1{,}05$, близкий к стехиометрическому значению.

Следует отметить, что в машиностроении эти печи именуют безокислительными, так как окисление поверхности металлопродукции удовлетворяет требованиям точной штамповки. Однако в металлургии такой подход неприемлем. Это связано с тем, что, например, при нагреве проволоки, несмотря на наличие на поверхности только цветов побежалости, измеряемых в ангстремах, в непрерывном технологическом процессе после термохимической обработки необходимо дополнительно ее подтравливать, поэтому в металлургии такой нагрев называют малоокислительным.

Преимуществом открытого малоокислительного нагрева является то, что при сжигании природного газа одновременно с реализацией заданных температурных технологических режимов достигается эффективная защита поверхности металлопродукции от окисления и обезуглероживания. Природный газ является наиболее приемлемым естественным топливом, позволяющим решить указанную задачу.

Существуют проходные и протяжные печи непрерывного действия с последовательными и параллельными зонами неполного сжигания и дожигания [6] – [7]. В печах с последовательными зонами продукты сгорания движутся противотоком к нагреваемой металлопродукции. Такая организация ее термохимической обработки позволяет обеспечить окончательный нагрев до заданных технологических температур в малоокислительной атмосфере продуктов неполного сгорания, содержащей помимо окислительных и нейтральных восстановительные компоненты: оксид углерода (CO) и водород ($H_2$). Из зоны окончательного нагрева продукты неполного сгорания противотоком к металлу поступают в зону предварительного нагрева, где их дожигают вторичным воздухом. При этом предварительный нагрев металла осуществляют до температуры не более 600°C, что позволяет минимизировать его окисление.

Печи с параллельными зонами неполного сжигания и дожигания разделены по высоте теплопроводным промежуточным подом, выполненным, например, из карбида кремния, что практически позволяет полностью исключить контакт металлопродукции с окислительными продуктами полного сгорания.

Однако для повышения эффективности работы печей открытого малоокислительного металлопродукции с двухстадийным сжиганием природного газа весьма важно не только грамотно решать задачи конструирования и автоматизации, но эффективно рассчитывать химический состав продуктов неполного сгорания при различных коэффициентах $\alpha_1$ и других теплотехнических параметрах, например, при различных температурах нагрева первичного воздуха. В общепринятой инженерной практике расчеты ведут, допуская, что в продуктах неполного сгорания полностью отсутствуют кислород, несгоревшие углеводородные газы и сажистый углерод.

Общепринятая методика расчета химического состава продуктов неполного сгорания газообразного углеводородного топлива разработана В.Ф. Копытовым [2]. Наиболее детально эта методика и пример ее использования представлены в монографии Б.С. Мастрюкова [3, с. 15 – 16, с. 27 – 28]. Методика В.Ф. Копытова основана на том, что согласно термодинамическому принципу компоненты продуктов сгорания находятся в термодинамическом равновесии по следующей обратимой физико-химической реакции:

$$CO_2 + H_2 \Leftrightarrow CO + H_2O. \qquad (1)$$

Константа термодинамического равновесия этой реакции является табулированной величиной, значения которой в зависимости от температуры определяют по формуле:

$$k = \frac{x_{CO_2} \cdot u_{H_2}}{y_{CO} \cdot z_{H_2O}} = f(t), \qquad (2)$$

где $x$, $y$, $u$, $z$ – объемы означенных в формуле компонентов в продуктах неполного сгорания в $м^3/м^3$.

Для определения химического состава продуктов неполного сгорания составляют материальный баланс химических элементов, участвующих в реакции (1). Для этого первоначально составляют систему, состоящую из трех линейных алгебраических уравнений, соответственно для углерода, водорода и кислорода. В левой части каждого из этих уравнений в принятых обозначениях неизвестных переменных записывают количество данного элемента в продуктах неполного сгорания, а в правой – в исходном топливе и воздухе, подаваемом на горение при различных коэффициентах расхода первичного воздуха $\alpha_1$. Четвертым уравнением этой системы является формула константы термодинамического равновесия (2), при подстановке в которую трех неизвестных образуется квадратное уравнение. Данное уравнение следует решать относительно одного из компонентов реакции (1).

Решение системы уравнений по методике В.Ф. Копытова трудоемко тогда, как в монографии [1, с. 101 – 106] А.Е. Лившицем показано, что искомые неизвестные являются функцией трех стехиометрических параметров процессов горения: стехиометрических объемов диоксида углерода, водяных паров и кислорода, необходимого для полного сгорания топлива, что позволяет существенно уменьшить объем расчетов.

Однако в монографии [4, с. 129 – 130] показано, что для расчета химического состава продуктов не-

полного сгорания необходимо использовать только два из указанных параметров, так как значение любого из трех указанных параметров несложно выразить по двум остальным. Предпочтительнее использовать стехиометрические объемы диоксида углерода и водяных паров, так как именно эти параметры являются суммой соответствующих продуктов неполного сгорания. Эта закономерность позволяет записать рассматриваемую систему линейных алгебраических уравнений в следующем виде:

$$\begin{cases} x_{CO_2} = CO_2 + CO_{2\max} - y_{CO} \\ u_{H_2} + z_{H_2O} = H_2O_{\max} \\ 2x_{CO_2} + z_{H_2O} = 2CO_2 - 2O_2 + \\ + \alpha_1(2CO_{2\max} + H_2O_{\max} + 2SO_2 - CO) - y_{CO}. \end{cases} \quad (3)$$

Здесь $CO_{2max}$, $H_2O_{max}$ – максимальные содержания диоксида углерода и водяных паров в продуктах сгорания, соответствующие стехиометрическим условиям; $CO_2$, $O_2$ – содержание диоксида углерода и кислорода в исходном топливе; $SO_2$ – содержание сернистого газа в продуктах сгорания, соответствующее содержанию сероводорода в исходном топливе в $м^3/м^3$.

Эту систему несложно решить относительно одного из искомых параметров, например, $y_{CO}$, используя или формулы Крамера, или метод Лагранжа. Здесь предпочтительнее использовать формулы Крамера, так как содержание $x_{CO_2}$ определяется только объемом $y_{CO}$, а определитель системы (3) равен единице. Действительно:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 1 \end{vmatrix} = 1.$$

Поэтому $x_{CO_2} = \Delta x$, $u_{H_2} = \Delta u$, а $z_{H_2O} = \Delta z$. Тогда:

$$z_{H_2O} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & CO_2 + CO_{2\max} - y_{CO} \\ 0 & 1 & H_2O_{\max} \\ 2 & 0 & \begin{matrix} 2CO_2 - 2O_2 + \alpha_1(2CO_{2\max} + H_2O_{\max}) + \\ + \alpha_1(2H_2S - CO) - y_{CO} \end{matrix} \end{vmatrix} =$$

$$= \alpha_1\left(2CO_{2\max} + H_2O_{\max}\right) - 2CO_{2\max} + \\ + \alpha_1(2SO_2 - CO) - 2O_2 + y_{CO}. \quad (4)$$

Согласно второму уравнению системы получим:

$$u_{H_2} = H_2O_{\max} - z_{H_2} = H_2O_{\max} - \alpha_1\left(2CO_{2\max} + H_2O_{\max}\right) - \\ - \alpha_1(2H_2S - CO) + 2O_2 + 2CO_{2\max} - y_{CO} = \\ = \left(1 - \alpha_1\right)\left(2CO_{2\max} + H_2O_{\max}\right) + 2O_2 - \alpha_1(2SO_2 - CO) - y_{CO}. \quad (5)$$

Подставив $x_{CO_2}, u_{H_2}, z_{H_2O}$ в формулу константы равновесия (2) получим:

$$k = \frac{CO_{2\max} + CO_2 - y_{CO}}{y_{CO}[\alpha_1(2CO_{2\max} + H_2O_{\max}) - 2CO_{2\max} + \alpha_1(2SO_2 - CO) - 2O_2 + y_{CO}]} \times$$

$$\times [(1 - \alpha_1)(2CO_{2\max} + H_2O_{\max}) - \alpha_1(2SO_2 - CO) + 2O_2 - y_{CO}. \quad (6)$$

Для топлива, содержащего только углеводородные горючие газы и негорючие компоненты, эта формула имеет следующий вид:

$$k = \frac{(CO_{2\max} + CO_2 - y_{CO}) \cdot [(1 - \alpha_1) \cdot (2CO_{2\max} + H_2O_{\max}) - y_{CO}]}{y_{CO}[\alpha_1(2CO_{2\max} + H_2O_{\max}) - 2CO_{2\max} + y_{CO}]}. \quad (6.1)$$

Расчеты неполного сгорания природного газа следует проводить, используя метод итераций. Это обусловлено тем, что константа термодинамического равновесия, как и значения теплоемкостей компонентов продуктов сгорания, является функцией температуры. Для уменьшения числа итераций еще в большей степени, чем при полном сгорании топлива, целесообразно использовать хотя бы приблизительные зависимости искомых температур от коэффициента расхода первичного воздуха $\alpha_1$. Получение таких зависимостей является весьма актуальной задачей.

Теплотехнические параметры метана весьма близки с характеристиками природного газа различных месторождений. Для метана $CO_{2max}$ = 1 $м^3/м^3$, $H_2O_{max}$ = 2 $м^3/м^3$, а низшая теплота сгорания $Q_Н^Р$= 35820 кДж/$м^3$. Для природного газа, поступавшего по магистральному газопроводу, например, 12.04.12 г. в г. Череповец $Q_Н^Р$= 35997 кДж/$м^3$, $CO_{2max}$ = 1,0074 $м^3/м^3$, $H_2O_{max}$ = 1,9988 $м^3/м^3$. В связи с этим получение и использование табулированных и графических зависимостей теплотехнических параметров процессов неполного сгорания метана от коэффициента расхода первичного воздуха $\alpha_1$ при расчетах неполного сжигания природного газа вполне приемлемо.

При неполном сжигания метана ($0{,}50 \le \alpha_1 < 1{,}0$) формула (6) принимает следующий вид:

$$k = \frac{(1 - y_{CO}) \cdot [4(1 - \alpha_1) - y_{CO}]}{y_{CO}(4\alpha_1 - 2 + y_{CO})}. \quad (6.2)$$

При неполном сжигании природного газа ($0{,}50 \le \alpha_1 < 1{,}0$), поступающего в г. Череповец, формула (6) принимает следующий вид:

$$k = \frac{(1{,}0078 - y_{CO}) \cdot [4{,}0136 \cdot (1 - \alpha_1)) - y_{CO}]}{y_{CO}[4{,}0136\alpha_1 - 2{,}0148 + y_{CO}]}. \quad (6.3)$$

Формулу (6.2) несложно привести к следующим

квадратным уравнениям, корнем которых является содержание оксида углерода в продуктах неполного сгорания – $y_{CO}$:

$$(1-k)\,y_{CO}^2 - [3-2(2\alpha_1-1)(1-k)]y_{CO} + 4(1-\alpha_1),$$

$$k_1 y_{CO}^2 - [3-2k_1(2\alpha_1-1)]y_{CO} + 4(1-\alpha_1). \qquad (7)$$

Очевидно, что константа термодинамического равновесия $k_1 = 1 - k$, однако квадратное уравнение (7) имеет более компактный вид. Зависимость $k_1$ от температуры представлена в таблице.

*Таблица*

**Зависимость от температуры $k_1 = (1 - k) = F(t)$**

| Температура, °С | 1200 | 1300 | 1400 | 1500 | 1600 | 1700 | 1800 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Константа равновесия, $k$ | 0,607 | 0,655 | 0,703 | 0,74 | 0,758 | 0,776 | 0,789 |
| Температура, °С | 1900 | | 2000 | 2100 | 2200 | 2300 | 2400 |
| Константа равновесия, $k$ | 0,801 | | 0,813 | 0,825 | 0,837 | 0,841 | 0,845 |

Получить компактные квадратные уравнения из формулы (6.3) для Череповецкого природного газа и тем более из формулы (6) для топлива произвольного химического состава без введения дополнительных алгебраических комплексов как, например, в монографии [1, с. 101 – 106] весьма затруднительно. В связи с этим необходимые уравнения следует получать, предварительно рассчитав $CO_{2max}$, $H_2O_{max}$, например, как в (6.3), и, задавая коэффициент расхода первичного воздуха $\alpha_1$. Квадратное уравнение (7) имеет следующее решение:

$$y_{CO} = \frac{3-2k_1(2\alpha_1-1) - \sqrt{[3-2k_1(2\alpha_1-1)]^2 - 16k_1(1-\alpha_1)}}{2k_1}. \qquad (8)$$

Объемы других компонентов продуктов неполного сгорания метана следует рассчитывать по сомножителям числителя и знаменателя формулы (6.3). Следует отметить, что компактность (7 – 8) во многом обеспечивается тем, что для метана, как показано выше, используемые стехиометрические параметры являются целыми числами, определение которых не представляет трудностей. Однако основная сложность при расчетах химического состава продуктов неполного сгорания заключается в том, что, как следует из таблицы, он зависит не только от коэффициента расхода первичного воздуха $\alpha_1$, но и от температур горения топлива.

При полном сгорании, как показано в работе [5], химический состав продуктов сгорания зависит исключительно от коэффициента избытка воздуха $\alpha_\Sigma$ и не зависит от указанных температур. В связи с этим весьма актуальной является разработка современного алгоритма расчета химического состава продуктов неполного сгорания и соответствующих ему температур горения топлива при различных режимных параметрах, в котором используются полученные закономерности.

Литература

1. *Ващенко, А.И.* Окисление и обезуглероживание стали / А.И. Ващенко, А.Г. Зеньковский, А.Е. Лившиц, Л.А. Шульц. – М., 1972.

2. *Копытов, В.Ф.* Сжигание газа с недостатком воздуха / В.Ф. Копытов // Сталь. – 1954. – № 3. – С. 57 – 62.

3. *Мастрюков, Б.С.* Теплотехнические расчеты промышленных печей / Б.С. Мастрюков. – М., 1972.

4. *Юдин, Р.А.* Научно-технические основы процессов горения / Р.А. Юдин. – Череповец, 2013.

5. *Юдин, Р.А.* Особенности горения топлива произвольного химического состава / Р.А. Юдин, И.Р. Юдин // Вестник ЧГУ. – 2013. – № 1. – С. 15 – 18.

6. *Юдин, Р.А.* Повышение эффективности работы печей метизного производства / Р.А. Юдин // Производство проката. – 1998. – № 5. – С. 36 – 46.

7. *Юдин, Р.А.* Совершенствование конструкций и способов отопления печей-ванн горячего оцинкования / Р.А. Юдин, Н.И. Шестаков, И.Р. Юдин // Сталь. – 2004. – № 9. – С. 45 – 46.