

ДОНЕЦКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

ТЛЕУГАБУЛОВ Сулейман Мустафьевич

**РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПОЛОЖЕНИЙ
И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДОФАЗНОГО
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ИЗ ОБЫЧНОГО
И ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

Специальность 05.16.02 — Metallургия черных металлов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

ДОНЕЦК, 1993 г.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00778928 (+)

ДОНЕЦКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

ТЛЕУГАБУЛОВ Сулейман Мустафьевич

РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПОЛОЖЕНИЙ И РАЗРАБОТКА
ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА
ИЗ ОБЫЧНОГО И ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Специальность 05.16.02 - Metallургия черных металлов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Донецк 1993

Донецкий политехнический институт
Институт металлургии
Ученый секретарь
И. В. Стефанюк

№ 27.436

Работа выполнена в заводе - ВТУЗе при Карагандинском металлургическом комбинате

Официальные оппоненты:

- Доктор технических наук, профессор АНДРОНОВ Валерий Николаевич
- Доктор технических наук, профессор РЫЖОНКОВ Дмитрий Иванович
- Доктор технических наук, профессор ГУБИН Георгий Викторович


Ведущая организация - Институт черной металлургии, г.Днепропетровск

Защита диссертации состоится 24 июня 1993 г. на заседании специализированного совета Д0 68.20.01 в Донецком политехническом институте, 340000, г.Донецк, ул.Артема, 58

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Донецкого политехнического института.

Автореферат разослан "11" мая 1993 г.

Ученый секретарь специализированного совета д.т.н., профессор

 С.Л. ЯРОШЕВСКИЙ

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Экономическое и социальное развитие страны тесно связано с расширением научных исследований, результаты которых могут быть положены в основу создания принципиально новых технологических процессов, производства новых видов продукции. Проблема перспективного развития черной металлургии, особенно ее первой стадии непосредственного получения металла из рудного сырья, заключается в снижении расхода металлургического топлива - кокса. В связи с этим разработка новых технологических процессов твердофазного восстановления железа, снижающих или исключающих потребление кокса, является актуальной задачей.

Необходимость разработки новых процессов черной металлургии связана еще с тем, что дальнейшее снижение расхода кокса в доменном процессе до уровня 350-400 кг/т чугуна возможно только при достижении высоких металлургических характеристик сырья, а следовательно его удорожания. Достигнуть результат ниже этого предела затруднено по условиям газодинамики в зоне вязкопластического состояния шихты, что означает возможность сохранения дефицита кокса. Существующие процессы бескоксового процесса производства металла ограничены высоким требованием к качеству окискованного сырья и газа в случае использования шахтных агрегатов и дисперсного сырья, концентратов и угля в случае использования вращающихся печей, реторт, туннельных печей. Оптимальные решения в области твердофазного восстановления металла из рудного сырья могут быть достигнуты при условии, когда будут выявлены новые эффекты, механизм и кинетика процесса, позволяющие снизить энергозатраты и расширить сырьевую и топливную базу.

Работа выполнялась в соответствии с Постановлением ГКНТ N 58

от 28 апреля 1987 года в рамках целевой комплексной программы "Рациональное и комплексное использование минерально-сырьевых ресурсов до 2000 года" (задание 2.13), в соответствии с приказом Минвуза СССР № 599 от 18 августа 1986 года в рамках межвузовской целевой программы "Металл" (задание 02) и по отраслевым комплексным программам Минчермета СССР по проблемам "Доменное производство и требования к качеству доменного сырья", а также программы "Прямое получение железа, производство и применение металлизированной шихты".

Целью работы являлась разработка принципиально новых теоретических положений по кинетике и механизму твердофазного и селективного восстановления железа углеродом и газом из его оксидных и фосфатных соединений, создание на этой основе технологии твердофазного восстановления металла, металлизации окискованного и дисперсного железорудного сырья, включая восстановительные процессы в шахте доменной печи как базового промышленного агрегата. Реализация намеченных процессов связана с созданием и совершенствованием существующих конструкций агрегатов и их узлов. В связи с этим в задачу исследований входила разработка конструкции устройств с целью обеспечения оптимальных режимов твердофазного восстановления окискованного и дисперсного железорудного сырья, а также пылевидных отходов производства, разработка методов расчета восстановительных реагентов и взаимодействия их со слоем восстанавливаемого сырья.

Научная новизна. С помощью современных методов исследования получены следующие научные результаты.

1. Экспериментально обоснованы и теоретически развиты положения диссоциационно - адсорбционного механизма твердофазного восстановления железа из его оксидных и фосфатных соединений, позволяющих расширить действие существующей адсорбционно - ката-

литической теории восстановления металла на примере железа.

2. Установлено, что в пределах твердой фазы можно практически осуществить интенсивное восстановление дисперсного и мелкодисперсного железорудного сырья, а также пылевидных отходов производства в пространственно - разобренных, несмешивающихся и смешивающихся слоях с углеродсодержащим твердым восстановителем (углем, коксовой пылью).

3. Выявлена температурная зависимость скорости восстановления железа углеродом из концентратов, мелкой окалины, колошниковой пыли и отсева агломерата. В соответствии с этим разработан температурный режим металлизации мелкодисперсной шихты углеродом.

4. Впервые на высокоточном термоанализаторе "S E T E R A N" установлено, что при восстановлении железа твердым углеродом в пределах одной фазы (вистита) существуют не один, а много максимумов скорости восстановления в зависимости от температуры и остаточной концентрации кислорода, причем для каждой концентрации кислорода существует критическая температура при которой достигается равновесие процесса.

5. Дана обобщающая формулировка прямого восстановления как реакции взаимодействия оксидов с твердым углеродом независимо от температуры, фазового соотношения (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO) и состава газа - продукта. Первичным продуктом реакции прямого восстановления железа углеродом является CO_2 и далее смесь $CO_2 + CO$. Исходя из этого внесено существенное уточнение в тепловые эффекты прямого восстановления железа и в выход газа.

6. Внесена существенная поправка в устоявшее представление о лимитирующей роли реакции Будуара в процессе прямого восстановления железа углеродом: экспериментально установлено, что в слое шихты, состоящем из железорудного сырья и кокса, концентрация CO_2 в газе повышается с повышением температуры (даже до 1200...1300

с), увеличением рудной нагрузки и снижением размеров частиц.

7. Впервые разработаны условия селективного восстановления железа на основе диссоциационно-адсорбционного механизма из окискованных и дисперсных железорудных материалов при использовании газового и твердого восстановителя. В механизме процесса, кроме диффузионного транспорта, диссоциации оксида, адсорбции кислорода шихты, газа - восстановителя и газа - продукта и их взаимодействия учтено участие электростатического поля, возникающего при нагреве твердой шихты между поверхностями оксидов и твердого восстановителя.

9. Внесена поправка в процесс разложения оксида углерода (в реакции Белла): установлено, что разложение оксида углерода из газообразных продуктов прямого восстановления железа углеродом ($CO + CO_2$) при понижении температуры протекает в три стадии и замкнутом цикле $2CO \rightarrow C + CO_2$; $C + Fe_{мет} = FeC$; $Fe_{мет} + CO_2 \rightarrow FeO + CO$ и сопровождается понижением концентрации CO_2 в газовой смеси.

10. Исходя из условий взаимодействий шихты, газообразного и твердого восстановителей разработаны:

- математическая модель для расчета оптимальных условий транспорта шихты и газа в рабочем пространстве шахтного агрегата и определения размеров его профиля;

- конструкция выгрузочного устройства для передачи горячего и охлажденного металлизированного полупродукта из шахтной печи в плавильный агрегат;

- конструкция шахтного агрегата для металлизации концентрата в рециркулируемом слое и технология процесса металлизации и выгрузки;

- технология металлизации дисперсного железорудного сырья углеродом в несмешивающемся и пространственно-разобленном слоях и устройство агрегата для ее осуществления;

- технология прямого получения качественного металла из фосфористого железорудного сырья и фосфористых отходов металлургического производства с возможностью регулирования температуры обжига, восстановления и основности шихты.

Практическая ценность. Результаты теоретических и экспериментальных исследований явились научным фундаментом новых технических решений, позволяющих,

- снизить расход кокса в доменной печи при использовании рекомендованных режимов организации твердофазного восстановления железа в шахте;

- расширить сырьевую базу для прямого получения железа, в частности получить относительно чистый по фосфору металл из Лисаковского фосфористого железорудного сырья, а также из фосфористых конвертерных шлаков;

- создать новые процессы малоотходной и энергосберегающей технологии;

- эффективно использовать энергетические угли для прямого восстановления и металлизации концентратов и мелкодисперсных и пылевидных отходов производства;

- исключить переход золы и вредных примесей из угля в состав металлизированного полупродукта, используя разработки по восстановлению дисперсной шихты в несмешивающихся и разобленных с углеродсодержащим восстановителем слоях;

- регулировать качество металла в довольно широких интервалах изменения состава путем ввода дополнительных реагентов и обеспечения необходимой степени восстановления трудновосстанавливаемых элементов.

Перспективными являются результаты исследования кинетики восстановления железа из мелкодисперсного сырья в разобленных слоях с твердым углеродистым восстановителем и возможность сего-

дания на этой основе нового процесса, в котором газификация кислорода шихты и углерода топлива происходит с участием диссоциационного звена процесса и качество угля не ограничивает процесс.

Реализация результатов работы. Часть разработанной технологии по организации твердофазного восстановления железа и контролю использования восстановителей внедрена на Карагандинском и Нижне-Тагильском металлургическом комбинатах, на комбинате "Криворожсталь", на Новоджамбульском фосфорном заводе. По конструкции шахтной печи разработаны технические документации в Шамбылском отделении ИАРК, создана опытная установка, для восстановления и извлечения металла из концентрата. Разработанные методы расчета внедрены в учебный процесс завода-ВТУЗа при КарМК и используются в практической работе на КарМК, НТМК, ДКЗ (Джамбулский кирпичный завод), в институте металлургии им. А.А.Байкова АН СССР, Химико-металлургическом институте АН КазССР. Суммарный экономический эффект от внедрения и использования результатов диссертационной работы составил более 1,5 млн. рублей в год по состоянию и ценам 1991 г.

Автор защищает: новые представления о механизме и кинетике твердофазного восстановления железа, включающие диссоциацию оксидов и фосфатов железа в совокупности с адсорбционно-каталитической теорией, обеспечивающие более полное обоснованное объяснение процессов восстановления как с учетом газовых восстановителей, так и твердого углерода; новые результаты экспериментальных исследований, их теоретическое обобщение, новую технологию организации твердофазного восстановления железа углеродом как в доменной печи, так и в агрегатах прямого получения железа; новые технические решения по конструкциям устройства для осуществления твердофазного восстановления окускованного и дисперсного железорудного сырья, а также методы расчета по под-

готовке восстановительных реагентов, использованию их в реакциях с оксидами железа, газодинамики плотного и разреженного слоев шихты и конструированию агрегатов для реализации процесса металлизации дисперсного и окучкованного сырья.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на Международном симпозиуме "Интерпрогресс-Металлургия" (г. Кошице, Чехословакия, 1990 г.), Международной конференции доменщиков (г. Острава, 1989 г.); на Всесоюзном симпозиуме по термодинамике, механизму и кинетике восстановления металлов (г. Москва, 1986г.); Всесоюзном семинаре по бескислородной металлургии (г. Челябинск, 1985); республиканской научной конференции по проблемам комплексного использования металлургического сырья (г. Караганда, 1987); Всесоюзной научной конференции по термодинамике, механизму и кинетике восстановления металлов (г. Днепропетровск, 1988); научном семинаре Института металлургии им. А.А. Байкова АН СССР (г. Москва, 1986); научных семинарах кафедр металлургии чугуна ДМетИ (г. Днепропетровск), МГИИ (г. Магнитогорск), Завода-ВТУЗа (г. Темиртау), кафедры теории металлургических процессов МИСиС (г. Москва), кафедры металлургии стали Челябинского технического университета.

Публикации. Результаты работы опубликованы в пятидесяти одной работе, в том числе в десяти авторских свидетельствах, трех брошюрах, двух монографиях. Из общего числа трудов - 7 работ не подлежат публикации в открытой печати как работы с грифом "Для служебного пользования".

Объем. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и рекомендаций, списка литературы, изложена на 320 страницах и содержит: 220 страниц машинописного текста, 61 таблицы, 107 иллюстраций Библиографический список - 389 наименований

Совокупность результатов диссертационной работы можно квалифицировать как теоретическое обобщение и решение крупной научной и технической проблемы, заключающейся в развитии теоретических основ технологического процесса твердофазного восстановления железа, открывающего возможность широкого использования рядового энергетического угля в качестве непосредственного восстановителя для переработки дисперсного железорудного сырья в специальных агрегатах, а также существенно интенсифицирующего скорости реакции в шахте доменных печей при использовании рекомендованных режимов загрузки шихты и контроля газового потока.

Развитие теоретических положений включает в себя ряд новых гипотез, определений и представлений о механизме твердофазного восстановления железа, дополняющем известные механизмы новыми полгчениями диссоциационного звена процесса, дает новые представления о кинетике восстановления железа углеродом в твердой фазе, выявившей многоступенчатую зависимость скорости восстановления железа в пределах одной фазы (вистита) от уровня и скорости нагрева системы, новый характер изменения состава газа в зависимости от температуры и рудной нагрузки, а также формулировку критериев восстановления железа углеродом, принципы описания процессов и конструирования устройств агрегата, учитывающие фракционный состав шихты, повышение эффективности использования энергии, возможность исключения кокса из металлургического передела.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Восстановительные процессы по сегодняшнему состоянию основаны на адсорбционно-каталитической теории. Развитие и приложение ее к практике стимулировало все возрастающие требования к

качествам окискования сырья, кокса, увеличение производства и использования восстановительных газов из дефицитных природных топлив. Вместе с тем это обусловило сооружение многочисленных капиталоемких переделочных комплексов и в конечном счете - удорожание продуктов производства, увеличение выбросов в атмосферу. Под преобладающим влиянием газового восстановления металла в доменной и шахтных печах теория восстановления железа углеродом не получила развития для организации самостоятельного процесса. Тем не менее результатами эпизодических исследований отдельных авторов (газификация кислорода шихты углеродом при ограниченном контакте и без контакта с шихтой, обнаружение японскими исследователями наличия кислорода у поверхности оксидных частиц) были поставлены больше вопросов чем получены ответы, которые трудно поддавались объяснению с позиции существующей теории восстановления.

Несмотря на разнообразие оценок о роли углерода в твердофазном восстановлении железа в нашей стране проводятся практическая работа и исследования процессов восстановления железа углеродом.

Обстоятельные исследования проводятся в ЦНИИЧМ, ИЧМ, ЧМет им. А.А.Байкова, ЖИСиС, ДЖетИ, ДПИ и др. научных учреждениях и институтах.

Имеющиеся научные результаты не позволяют еще наметить четкое направление развития перспективного металлургического процесса. Не выясненными остаются механизм взаимодействия оксидов железа с углеродом в твердой фазе, кинетические характеристики процесса при изменении температуры, взаимного расположения частиц или слоев, дисперсности оксидов и углеродистого реагента и др. Восполнение этих пробелов и совершенствование существующего, разра-

ботке перспективного технологического процесса посвящена настоящая диссертационная работа.

Диссертация представляет собой обобщение научных результатов работ автора, выполненных в заводе-ВТУЗе при Карагандинском металлургическом комбинате в период с 1970 г. по 1990 г. При постановке и проведении научных исследований он опирался на современную теорию металлургии железа, в основу которой положены труды советских и зарубежных ученых.

Автор выражает свою искреннюю благодарность д.т.н. Куликову И.С., сотрудникам кафедры РТП и ТМП МИСиС, заведующему лабораторией физики горения топлива ХМИ АН КазССР, доктору технических наук Фиалкову Б.С. за оказанную помощь, ценные замечания и советы при оформлении и доработке диссертации.

1. РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПОЛОЖЕНИЙ ПО МЕХАНИЗМУ И КИНЕТИКЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА УГЛЕРОДОМ

Анализируя известные теоретические положения об 1) адсорбционно-каталитическом; 2) контактно-диффузионном; 3) пароксидном; 4) газокарбидном и 5) диссоциационном механизмах автор отмечает, что ни один из указанных механизмов в отдельности не дает исчерпывающего объяснения наблюдаемым явлениям восстановительного процесса. Каждый из них ограничен частными условиями. Когда речь идет только о газовом восстановлении процесс в целом может быть удовлетворительно описан в рамках двухзвенной схемы - химической кинетики и регенерации CO. Но в условиях, когда восстановителем является частично или на 100 % твердый углерод, возникает неопределенность о непосредственных участниках реакции и о роли твердого и газообразного восстановителей. Из рассмотрения экспериментальных данных о взаимодействиях твердого углерода с оксидами

металлов сделан вывод о том, что в их основе лежат сложные превращения, о которых мы пока имеем недостаточные сведения и поставлены задачи исследования для восполнения этого пробела.

С позиции современных представлений о массопереносе подробно рассмотрено влияние градиента концентрации и температуры. Кроме того, показано, что массоперенос по градиенту концентрации зависит не только от разницы концентрации веществ в рассматриваемых точках, но и от величины химического потенциала. Рассмотрен вопрос о возможности переноса диссоциированных частиц (атомов, молекул) вне твердого тела под действием химической энергии, включающей в себя наряду с квантовой энергией, кулоновскими силами и электростатическое поле. Термодинамическими расчетами показано возникновение разности парциальных давлений кислорода в изолированной системе, состоящей из слоя оксидов и твердого восстановителя. Разность парциальных давлений кислорода у поверхностей твердых частиц оксидов железа и углерода, даже при отсутствии непосредственного контакта, достигает от 10^{-27} до 10^{-12} ат в зависимости от величины энергии Гиббса и температуры при абсолютных значениях равновесного парциального давления O_2 у поверхностей оксидов железа в пределах $10^{-12} \dots 10^{-17}$ ат.

Выдвинуты новые гипотезы и механизм диссоциационно-адсорбционного восстановления металла, состоящий из следующих звеньев: — при нагреве системы, состоящей из твердого восстановителя и оксидов металла, до критических температур соответствующих веществ на твердом восстановителе возникает термоэлектронная эмиссия, на поверхности оксидов — диссоциация с выделением свободного кислорода; — поглощение электронов на незаполненной орбитали атомов кислорода и образование отрицательных ионов на поверхности оксидов, а

- положительных ионов-на поверхности твердого восстановителя;
- между поверхностями оксида и восстановителя возникает электростатическое поле;
 - развитие диссоциации оксида под действием температуры и электрического потенциала;
 - диффузия кислорода из центра к поверхности частиц оксида;
 - адсорбция кислорода на наружной поверхности частиц;
 - десорбция кислорода под действием разности парциального давления кислорода- ΔP_{O_2} ;
 - транспорт кислорода к поверхности твердого восстановителя;
 - адсорбция кислорода на поверхности твердого восстановителя;
 - химическое взаимодействие адсорбированного кислорода с восстановителем и образование продукта окисления - в случае углерода CO_2 и CO ;
 - десорбция CO и CO_2 ;
 - транспорт CO и CO_2 к поверхности тела оксида;
 - адсорбция газов CO и CO_2 на поверхности оксидов;
 - химическое взаимодействие CO с кислородом, образование CO_2 ;
 - десорбция CO_2 и его транспорт к поверхности восстановителя (углерода) и т.д. цикл повторяется.

Экспериментальные исследования механизма и кинетики восстановления железа твердым углеродом осуществляли на трубчатой электропечи СУОЛ-044 12-М2, СУОЛ-025, используя в качестве исходных оксидных реагентов агломерат фр. 1-3 мм; фр. < 1 мм, истертый агломерат < 200 меш, мелкую прокатную окалину, железорудный концентрат, порошкообразную закись железа и восстановителя в виде коксовой мелочи фр. 3-5 мм; 1-3 мм и фр. < 1 мм. графит, ламповую сажу. Весовое отношение оксидного образца к коксовой мелочи и другим углеродсодержащим восстановителям поддерживали в пределах (5+6):1 и располагали их в желобе, тиглях в виде смешивающихся, несмешиваю-

щихся и пространственно разобщенных слоев. После соответствующего расположения слоев шихты герметизированное рабочее пространство дважды промывали чистым и очищенным аргонем перед включением печи в электросеть и при температуре 400°C . Каждая серия экспериментов проводилась при трех режимах нагрева: непрерывное повышение температуры со скоростью $5-8^{\circ}\text{C}$ до заданной температуры; изотермическое восстановление, введением реакционной трубки в нагретую до заданной температуры печь; ступенчатое повышение температуры от 800° до $1100-1150^{\circ}\text{C}$ с шагом 50°C при изменении скорости нагрева системы. Количество и состав выделяющегося газа определяли по ходу эксперимента. Составы твердых продуктов реакции определяли после эксперимента, используя современные методы химического, рентгенофазового анализа и лазерно-спектрального микроанализа. Для уточнения диссоциационного звена процесса были выполнены дополнительные серии экспериментов, исключая участие газообразных восстановителей. В качестве восстановителя были использованы металлический алюминий, магний, железо, позволившие осуществить восстановление без участия газовой фазы.

На начало заметного выделения газа при взаимодействии твердого углерода с оксидами железа в смешанных и несмешивающихся слоях значительное влияние оказывали природа и размеры частиц материала: из коллоидной пыли при 620°C ; из агломерата фракции $< 1\text{ мм}$ 710°C , фр. $1-3\text{ мм}$ - при 780°C ; из окалины при $780-800^{\circ}\text{C}$. В пространственно разобщенных слоях оксидных материалов и твердого углерода температура начала заметного выделения газа оказалась на 50°C выше, чем при расположении их в смеси или контакте. Скорость выделения и состав газа практически не изменились. Выделяющийся газ состоял из смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$. На соотношение этих компонентов газовой смеси сильно влияли температура и высота слоя

С увеличением температуры и высоты слоя содержание CO_2 повышалось.

Результаты экспериментальных исследований показали, что при непрерывном и изотермическом нагреве смешанных, несмешивающихся и пространственно разобщенных слоев шихты и углеродсодержащего восстановителя процесс при 900–1250 °С происходит довольно интенсивно и приобретает практическое значение, сопоставимое со скоростью восстановления окучкованного сырья газом при 800–900 °С. При 1200–1250 °С в высоком слое начальная стадия процесса протекает настолько бурно, что сопровождается его кипением. Слои мелкодисперсных оксидов толщиной 20–30 мм полностью металлизировались за время 100–160 мин., сохраняя твердое и губчатое состояние.

Способность твердофазного восстановления железа углеродом проявилась при ступенчатом режиме нагрева слоев. Как видно из рис. 1, от начала восстановления железа до его завершения существует ряд ступеней температуры, при которых достигаются соответствующие предельные степени восстановления. Практически полная остановка процесса при температурах 850, 900, 950, 1050 °С в условиях избытка углерода и наличия газа $\text{CO} + \text{CO}_2$ над системой подчеркивает действие закономерности, отличной от адсорбционно-каталитического механизма. Импульсивное изменение концентрации CO_2 в выделяющейся смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$, представленное на рис. 2 и скорости восстановления железа из востита, представленное на рис. 3, в соответствии со ступенчатым нагревом системы согласуется с предложенным диссоциационно-адсорбционным механизмом процесса. Повышение концентрации CO_2 и скорости восстановления железа в связи с подъемом температуры между ступенями говорит об ускорении диссоциации оксидов железа и диффузии кислорода (от сердцевин) к наружной

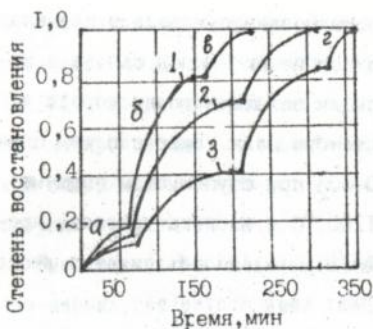


Рис. 1 Кинетика ступенчатого восстановления железа углеродом из коллоидной пыли (1, 2) и агломерата фр. < 1 мм при смешивании с коксиком фр. < 1 мм и гудной нагрузке $P_H = 5$.

Обозначения на кривых: а, б, в, г. — ступени восстановления при температурах: 1 а — 850°; 1 б — 950°; 1 в — 1100°; 2 а — 800°; 2 б — 900°; 2 в — 1050°; 3 а — 850°; 3 б — 950°; 3 в — 1050°; 3 г — 1100°С.

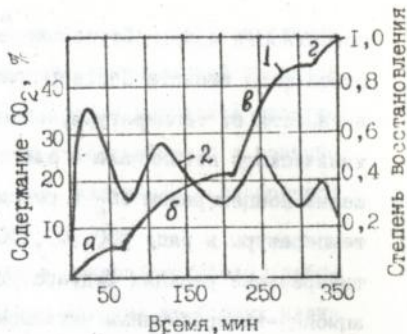


Рис. 2. Изменение состава при ступенчатом восстановлении Fe в несмешивающемся слое истертых агломерата с коксиком фр. < 1 мм при $P_H = 5$.

Обозначения на кривых:

- 1 — степень восстановления;
2 — содержание CO_2 , %;
1 а — 850°; 1 б — 950°; 1 в — 1100°
1 г — 1100°С.

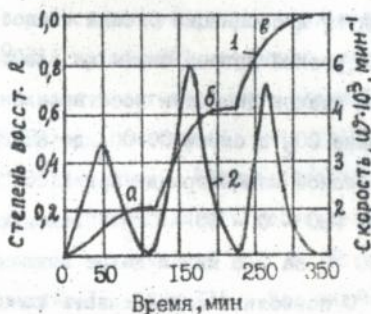


Рис. 3. Изменение степени (R) и скорости (ψ) восстановления железа углеродом из востита в несмешивающемся слое при ступенчатом повышении температуры а — 900°; б — 1000°; в — 1120°С;
1 — степень восстановления R ;
2 — скорость восстановления ψ ;

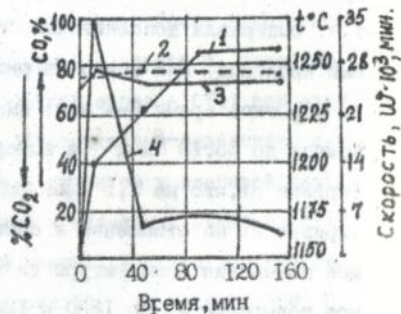


Рис. 4. Изменение температуры, состава газа и скорости восстановления Fe из востита углеродом в пространственно-газообъемных слоях во времени. Кривые: 1 — температура, °С; 2 — равновесный состав газа, (CO и CO_2); 3 — фактический состав газа (CO и CO_2); 4 — скорость восстановления железа, $мин^{-1}$.

поверхности частиц. Ступенчатое ^о восстановление железа в пределах одной фазы вюстита подтверждает диссоциацию закиси железа в зависимости от температуры, концентрации остаточного кислорода и химического потенциала и электрического поля. Вместе с тем повышение концентрации CO_2 в смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$ при ступенчатом подъеме температуры в ряду 800, 900, 1000, 1100 °C и избытке углерода, противоречащее реакции Будуара, удовлетворительно объясняется диссоциационно-адсорбционным механизмом.

Контрольное восстановление специально подготовленного химически чистого вюстита с содержанием кислорода 24 % углеродом коксовой мелочи в пространственно-разобщенных слоях в интервале 1150...1260 °C показало превышение фактической концентрации CO_2 в продуктах реакции выше равновесной по отношению к системе, состоящей из $\text{FeO} - \text{C} - \text{CO} - \text{CO}_2$. И все же полученный результат не противоречит термодинамическим законам. В действительности рассматриваемая система состояла из $\text{FeO} - \text{C} - \text{CO} - \text{CO}_2 - \theta$ (или O_2), т.е. содержала дополнительно продукт диссоциации оксида - свободный кислород. Как видно из рис. 4., резкий нагрев шихты до 1150 °C за короткое время 3-4 мин. вызвал скачок скорости восстановления железа до $35 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ и содержание CO_2 в смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$ до 27,6% (кривая 3), что на 2,1 выше равновесной концентрации при 1150 °C (кривая 2) по отношению к системе $\text{FeO} - \text{C} - \text{CO} - \text{CO}_2$. Последующее повышение температуры до 1200 °C за 7-8 мин и далее медленное повышение ее до 1230 и 1260 °C позволило поддерживать концентрацию CO_2 на протяжении длительного времени - до достижения степени восстановления вюстита 0,6...0,7 - выше равновесной на 2,0...2,5 %. Согласно диссоциационно-адсорбционному механизму такое превышение вполне объясняется вкладом свободного кислорода, полученного в результате диссоциации оксида, в данном случае вюstitа.

Отсутствие свободного кислорода при газовом восстановлении объясняется двумя факторами: 1) низкой температурой процесса (800–1000 °C) при которой диссоциация вистита и магнетита практически не происходит; 2) доставкой газа-восстановителя к реакционной поверхности гораздо раньше, чем выделение свободного кислорода изнутри частицы.

Преобразование вистита или магнетита в донора кислорода требует во-первых, соответствующую температуру нагрева, во-вторых, наличие твердого восстановителя в системе, создающего разность парциальных давлений кислорода. Специальные эксперименты, выполненные на высокоточных термоанализаторах " SETERAM ", " Du Pont 1030 " дериватографом показали достижение полного равновесия процесса на ступенчатых выдержках температуры, из-за недостатка тепла для диссоциации оксида. Как видно из рис. 5а, при 710 °C на кривой ДТА обнаружили пик, направленный вниз, что характеризует плавление алюминия. При 980 °C наблюдается второй пик, который характеризует эндотермический процесс, т.е. диссоциацию вистита. После некоторого подъема кривая ДТА колебалась около нуля, что наряду с диссоциацией показывает окисление алюминия. Масса образца (TG) при этом оставалась постоянной, что говорит об отсутствии выделения или поглощения газа. Взаимодействие между виститом и ламповой сажой под проточным гелием в несмешивающихся и смешанных слоях практически не отличалось друг от друга и характеризуется изменениями значений T, TG и DTG. Как видно из рис. 5б, на уровне 380 °C, (кривая 1) происходило изменение массы образца (кривая TG2), что говорит о выделении газа-продукта реакции. Скорость уменьшения массы - DTG дает пик по достижению температуры 1050 °C. С течением времени она понижается. Для сокращения времени достижения равновесия реакции, после 20 -минутной выдержки на уровне 1050 °C

температуру понизили до 1030°C со скоростью 30 град/мин. Этому понижению соответствует понижение ДТГ практически до нуля. Переход на следующую ступень температуры 1150°C со скоростью 30 град/мин сопровождалось крутым снижением массы ТГ и повышением ДТГ, что говорит о повышении скорости процесса. С течением времени повторяется замедление процесса, а при понижении температуры от 1150 до 1130°C снова получили приближение скорости к нулю, т.е. к равновесию. Повторение этих опытов на аппарате "Du Pont 1090", но с понижением достигнутых уровней температуры на 30°C , как видно из рис. 6, показало наступление полного равновесия. Это означает, что степень восстановления железа из вистита при более высокой температуре, например, при 1050°C , находится в равновесии с газовой фазой, получаемой при более низкой температуре, например, при 1020°C , что подтверждено слиянием значения ДТГ с уровнем нуля на последней ступени кривой рис. 6.

Дериватограмма взаимодействия химически чистого гематита с ламповой сажей, представленная на рис. 7., при ступенчатом повышении температуры с остановкой на уровнях 825, 919, 1015 и 1115 $^{\circ}\text{C}$ под проточным аргоном, показали образование по два последовательно расположенных пиков ДТА, приходящихся на период повышения температуры от одного уровня к другому. Первый пик направлен вверх, но в области ниже уровня нуля, что показывает на протекание эндотермической реакции. Второй пик направлен вниз, что указывает на протекание реакции еще большей эндотермичности. Поскольку система состоит из чистого оксида и углерода, возможно протекание только двух реакций, соответствующих образованию CO_2 и CO . Очевидно, что первый пик относится к реакциям с образованием CO_2 , а второй — к реакциям с образованием CO . Другие характеристики процесса — Т, ТГ и ДТГ — изменением соответствующих величин подтверждали эти результаты. Аппаратурное определение CO_2 как первичной продукции

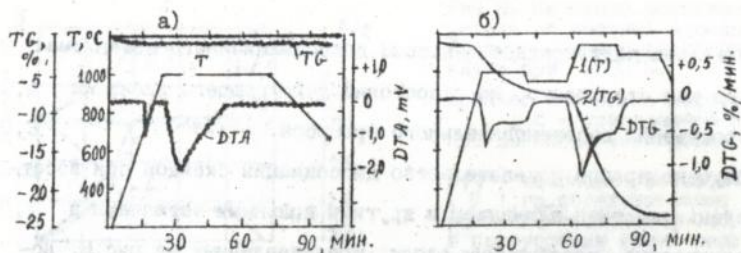


Рис. 5. Термогравиметрический анализ взаимодействия пространственно-разобренных слоев вюстита и металлического алюминия на комплексе "SETERAM" (а); твердофазного взаимодействия вюстита с ламповой сажей при ступенчатом изменении температуры под проточным гелием на комплексе "SETERAM" (б).

транспортируемых слоев вюстита и металлического алюминия на комплексе "SETERAM" (а); твердофазного взаимодействия вюстита с ламповой сажей при ступенчатом изменении температуры под проточным гелием на комплексе "SETERAM" (б).

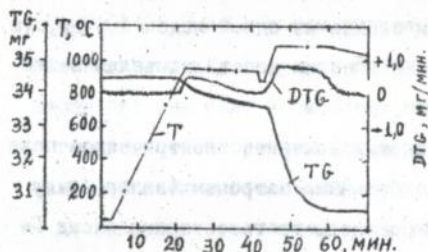


Рис. 6. Достижение равновесия реакций твердофазного восстановления железа из вюстита ламповой сажей при ступенчатом изменении температуры под проточным гелием на комплексе "Фи Pont 1090"

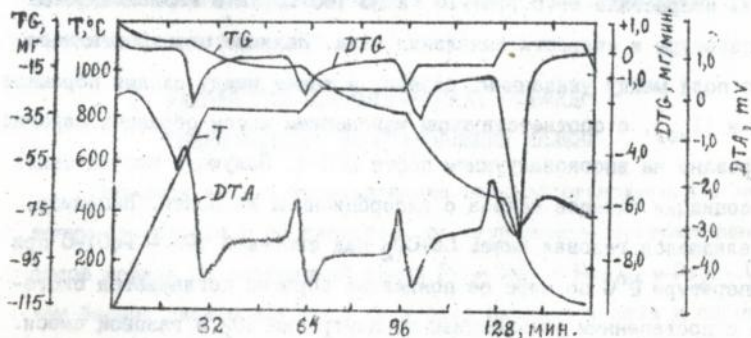
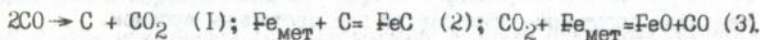


Рис. 7. Дериватогрeмма твердофазного восстановления химически чистого гематита ламповой сажей в смешанном слe при ступенчатом повышении температуры под проточным аргоном.

дополнительно подтверждает действие диссоциационного механизма не только как стартового, но и постоянно действующего звена на всем протяжении восстановительного процесса.

Получено прямое доказательство диссоциации оксидов при восстановлении востита алюминием и другими сильными металлами в пространственно-разобщенных слоях, представленных на рис. 8. Довольно точное соответствие потери массы на востите величине приобретенной массы на металлических восстановителях (Al , Mg , $Fe_{мет}$) а также химические и рентгенофазовые анализы исходных веществ и продуктов реакции убедительно показали отсутствие сублимации, кроме Mg , переходов металла или оксида из одной лодочки в другую, что перешедшим из востита к металлическим восстановителям веществом является кислород оксида.

Специальный эксперимент позволил измерить электрическое поле между двумя пространственно-разобщенными патронами (зазор между ними был 20 мм), в которые были помещены соответственно оксид Fe и твердый восстановитель (графит). Значение электрического потенциала возрастало от $(5...8) \cdot 10^{-6} A$ до $100 \cdot 10^{-6} A$, в зависимости от температуры и скорости выделения газа. Наличие электростатического поля между указанными слоями, а также между слоями порошков FeO и $Al_{мет}$, с соответствующим изменением массы образцов зарегистрировано на высоковакуумном poste ВУП-4. Получена тесная связь диссоциации оксидов железа с адсорбционным явлением. Например, выделявшаяся газовая смесь $CO+CO_2$ над системой $(Fe - FeO)-C$ при температуре $t^{\circ}C$ по мере ее понижения обратно поглощается системой с постепенным уменьшением концентрации CO_2 в газовой смеси. При этом происходит одновременно науглероживание и окисление металла по реакциям:



Значительная часть CO_2 адсорбируется на поверхности восста-



Рис. 8. Кинетика восстановления железа из востита алюминием в пространственно-разобценных слоях при 1000°C .

Кривые: 1 — степень восстановления; 2 — приведенное парциальное давление кислорода P_{O_2} , ат;

3, 4 — изменение весов, Al и FeO (g), гр. соответственно в изолированном состоянии; 5, 6 — то же в присутствии обоих реагентов в реакционной трубке в разных лодочках.

новленных твердых продуктов, что обнаружено более высокой концентрацией CO_2 в газе, выделившемся при повторном нагреве системы (Fe-FeO)-C. Вместе с тем выявлен весьма сложный характер взаимодействия между твердыми фазами, особенно в условиях дисперсных слоев, что они таит в себе еще много интересных явлений, открытие которых имеет теоретическое и практическое значения и заслуживает дальнейших исследований.

Вместе с тем та часть, надежно обоснованных теоретических положений, которая выносится на защиту, может быть положена в основу совершенствования существующих и создания перспективных технологических процессов.

2. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Выполнен анализ использования газа-восстановителя в направлении его потока и соответствии со ступенчатым превращением оксидов железа по восходящей линии $\text{Fe} \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$. Составлен баланс газифицируемого кислорода оксидов железа и поочередная газификация его газом-восстановителем до равновесия над соответствующими оксидами и твердым углеродом на соответствующем температурном уровне. Составлен тепловой баланс с учетом тепло-

вых эффектов реакций восстановления железа, нагрева, плавления шихты, перегрева продуктов плавки и внешних потерь.

Рассмотрены два варианта протекания восстановительного процесса - полного газового восстановления (условия шахтных печей) и смешанного восстановления железа газом и углеродом (условия доменной печи). Для первого варианта в условиях последовательно-го восстановления железа учитывали равновесие над FeO и Fe_3O_4 . По результатам балансовых расчетов удельные расходы смеси CO , H_2 и каждого компонента в отдельности выразили в температурных интервалах от 773 до 1273 К (рис. 9, 10 а, б).

Пересечение кривых расходов газа, соответствующих одинаковым значениям B на ступенях $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$, представленные на рис. 10 а, б, практически на одной вертикали, говорит о существовании критической температуры, при которой восстановление FeO и Fe_3O_4 завершается при одинаковом расходе газа. Критической температурой для CO - 930 К, для H_2 - 873 К. Повышение температуры выше критических значений для случая восстановления водородом приводит к завершению процесса в первой зоне при меньшем расходе газа и избытке газа во второй зоне. В случае использования оксида углерода имеем увеличение расхода газа в первой зоне и недоиспользование газа во второй зоне. Например, при 1273 К процесс в первой зоне завершается при расходе CO $0,9 \text{ м}^3/\text{кг Fe}_2\text{O}_3$ или водорода $0,66 \text{ м}^3/\text{кг Fe}_2\text{O}_3$.

Применительно к условиям доменных и шахтных печей сделан вывод о том, что лимитирующей стадией является восстановительный процесс. Экспериментальные исследования газодинамики слоя шихты показали, что в ограничении размера отсеваемой мелочи фракцией $< 5 \text{ мм}$ допускается резерв, учитывающий недостаточную эффективность грохочения шихты. В действительности фракция 2,5 - 5 мм в составе кусковой шихты имеет достаточную газопроницаемость, удов-

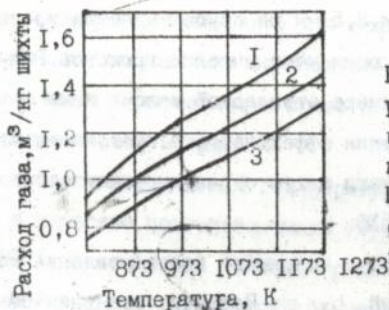


Рис.9. Зависимость удельного расхода смеси восстановительного газа ($H_2 = 8\%$, $CO = 42\%$) от температуры системы. Цифры на кривых: 1, 2, 3 соответствуют степени использования восстановительного потенциала газа 0,8; 0,9; 1,0

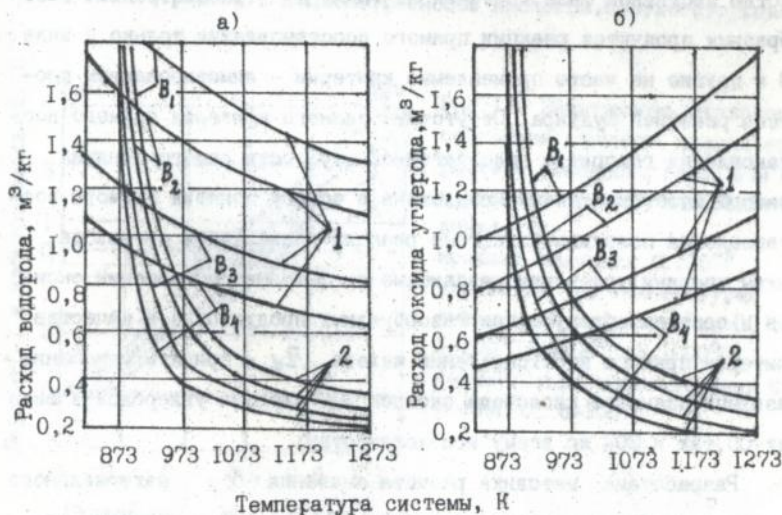


Рис.10. Изменение удельного расхода водорода (а) и оксида углерода (б) на Fe_2O_3 при условии последовательного восстановления железа из оксидов и достижения равновесия.

Обозначения на кривых: B_1, B_2, B_3, B_4 - объемные доли восстановительных компонентов в газе; 1 - расход газа на восстановление вюстита; 2 - расход газа на восстановление магнетита.

летворяющую условиям восстановления, окисленного сырья в противотоке. Однако отсев фракции $< 2,5$ мм не осуществляется из-за неэффективности работы существующих механических грохотов. Реализована работа по снижению размера отсеваемой мелочи ниже $4,0$ мм при одновременном повышении эффективности грохочения агломерата. Предложен способ загрузки шихты с регулируемым отсевом мелочи $< 2,5$ мм по а.с. №1327536.

Анализируя процессы прямого и непрямого восстановления железа автор отмечает, что критерий ζ_d по Павлову ограничен областью воститной фазы, критерий по Рамму R_d - рассмотрением газообразных продуктов реакции прямого восстановления только в виде CO и другие не часто применяемые критерии - лимитированием процесса реакцией Будуара. Отсутствие единого критерия прямого восстановления говорит о недостаточной строгости самого понятия прямого восстановления. Предложено в основу понятия прямого восстановления положить известные реакции газификации кислорода шихты твердым углеродом независимо от фазовых соотношений оксидов и состава образующихся газообразных продуктов, а в качестве критерия прямого восстановления железа $\bar{\zeta}_d$ - принять отношение газифицированного кислорода оксидов Fe твердым углеродом в виде как CO, так и CO₂ ко всему его количеству.

Разработана методика расчета значения $\bar{\zeta}_d$, материального и теплового баланса восстановительных процессов в условиях доменной печи и достижения равновесия газа над соответствующими фазами оксидов. По разработанной методике определены показатели для пяти вариантов организации процесса: 1) 100 %-ное восстановление железа оксидом углерода; 2) смешанное восстановление газом и углеродом без использования CO - продукта прямого восстановления; 3) смешанное восстановление с использованием CO; 4) 100%

ное прямое восстановление без использования CO; 5) 100 %-ное прямое восстановление с использованием CO. Показатели расчета выведены в виде таблиц и в частности в виде графиков зависимости представленных на рис. 4.

Восстановительный газ, формирующийся в горне, рассматривается в качестве подготовленного горячего восстановительного газа (ПГВГ). Оптимальный тепловой режим доменной плавки находится в прямой зависимости от его количества и в частности в заштрихованной области (рис. II). Теплопотребность процесса, соответствующая

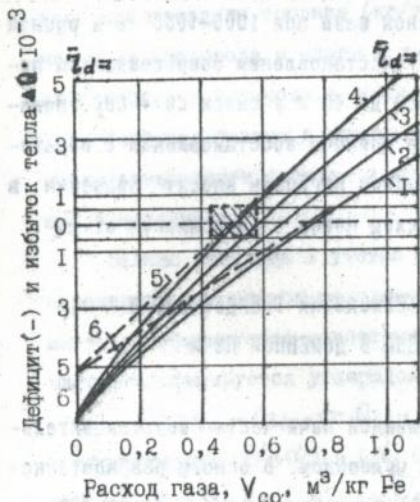


Рис. II. Зависимость теплового состояния доменной плавки от расхода исходного газа (ПГВГ) и степени прямого восстановления, \bar{v}_d .

Кривые: значения $Q \cdot 10^{-3}$, кДж/кг Fe при температурах дутья и не использовании CO : 1-100°C; 2-600°C; 3-1000°C; 4-1300°C; при использовании CO: 5-1300°C; 6-100°C

полюсам \bar{v}_d , равное 0 и 1,0, как видно, далеки от оптимума. При изменении температуры дутья в диапазоне от 600° до 1300 °C оптимум достигается в области расхода ПГВГ, $V_{CO} = 0,6-0,42$ м³/кг Fe соответственно. Повышение температуры дутья смещает оптимум процесса в сторону повышения \bar{v}_d и снижения расхода углерода-реагента, а также кокса. На низких уровнях степени прямого восстановления расход углерода-реагента остается высоким.

Результаты вертикального и горизонтального зондирования доменных печей на КарЖК подтвердили накопление CO_2 в зависимости от температуры и рудной нагрузки в шихте. Содержание CO_2 на уровне температуры 1000–1050 С достигало 12,5–13,8 %, что показывает о двукратно большем накоплении CO_2 в газе от горна до низа шахты, чем по всей оставшейся высоте шахты до колошника. Экспериментами на доменных печах и лабораторных установках установлено, что в слое с высокой рудной нагрузкой повышение температуры, вопреки термодинамике и реакции Будуара, развивает прямое восстановление железа с увеличением концентрации CO_2 в газе-продукте реакции. Даже в области виститной фазы при 1000–1050° С и рудной нагрузке 5...6 реакции прямого восстановления сопровождаются повышением содержания CO_2 от 20–30 до 45 % в смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$. Показано, что значительное развитие прямого восстановления с образованием CO_2 в зоне повышенной рудной нагрузки вносит поправки в теплотребность процесса и расход кокса в зависимости от η_d .

3. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В ДОМЕННОЙ ПЕЧИ

В рабочем пространстве доменной печи часть восстановительной работы совершается твердым углеродом. В основу разработанного в данной работе алгоритма положено разделение работы ПГВГ и углерода топлива. Причем учитывается выработка CO' от прямого восстановления металла углеродом и возможность его использования при взаимодействии с оксидами до CO_2 . Как видно, рассматривается работа четырех реагентов – восстановителей – CO , H_2 и CO' , C . Степени использования CO , H_2 и CO' определяют экспериментально – η_{CO} , η_{H} и $\eta_{\text{CO}'}$.

Причем значение $v'_{CO} < v_{CO}$, поскольку CO' , проходит меньший путь движения чем CO ПГВГ.

Количество газифицируемого у фурм всего углерода и топливных добавок выражено через расходы и составы дутья и топлива соответственно

$$G'_{CF} = 0,535 \cdot V_d (2 \cdot Z_o + \varphi_{вл}), \text{ кг/т чугуна и} \quad (3)$$

$$m_c = 10^{-2} (0,535 \cdot V_{пг} \sum (m_{CmHn}) + g'_T \cdot C_T), \text{ кг/т} \\ \text{чугуна} \quad (4)$$

где $V_d, V_{пг}, g'_T$ - расходы дутья ($m^3/т$), природного газа ($m^3/т$), жидкого или твердого топлива (кг/т) соответственно; $Z_o, \varphi_{вл}$ - объемная доля кислорода и влаги в дутье; в $C_m H_n, C_T$ - содержание углеродородов и углерода в соответствующем топливе, %.

Учитывая баланс водорода, углерода и кислорода, получено уравнение зависимости состава и выхода ПГВГ от количества проплавляемого материала.

Баланс углерода с учетом работы ПГВГ в отдельности позволил определять его расход на прямое восстановление. Часть кислорода шихты газифицируется известным количеством CO и H_2 ПГВГ. Остальная часть газифицируется углеродом кокса в количестве

$$O_R = O_{ш} - O_{i(CO)} - O_{i(H)} \quad , \text{ кг/т чугуна} \quad (5)$$

с образованием CO' (O'_R) и CO'_2 (O''_R). Их соотношение связано суммой $O'_R = O_R - O''_R$ и $v'_{CO} = V'_{CO_2} / (V'_{CO} + V'_{CO_2})$, совместное решение которых позволяет определять количество кислорода, газифицируемое в CO_2 по уравнению

$$O''_R = O_R \frac{2 \cdot v'_{CO}}{1 + v'_{CO}} \quad . \text{ кг/т чугуна} \quad (6)$$

В соответствии с ранее установленной закономерностью повышение температуры выше $1000^\circ C$ ведет к увеличению доли кислорода, газифицируемой углеродом до CO'_2 (g''_o) тем в большем количестве, чем ниже степень восстановления сырья и больше степень использования CO' - продукта прямого восстановления - v'_{CO} . Эксперименталь-

ные данные в лабораторных условиях при рудной нагрузке 5 и полученные на доменных печах при вертикальном зондировании подтверждают вывод уравнения (6) и характеризуют зависимость g'_o от температуры, представленную на рис. 12.

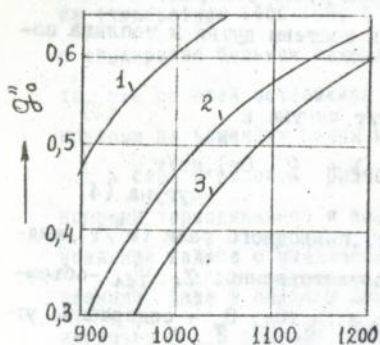


Рис. 12. Зависимость доли газифицированного до CO_2 кислорода шихты при прямом восстановлении от температуры процесса: 1 — при $\eta'_{CO} = 0,2$; 2 — при $\eta'_{CO} = 0,35$; 3 — при $\eta'_{CO} = 0,5$.

дают вывод уравнения (6) и характеризуют зависимость g'_o от температуры, представленную на рис. 12.

Учет соотношения газифицируемого кислорода шихты до CO_2 и CO при прямом восстановлении железа вносит существенные поправки в суммарный тепловой эффект реакции углерода с оксидами и в выход газа. Разработанный алгоритм позволяет последовательно определять материальный и тепловой балансы процесса, в том числе общий расход углерода, углерод кокса и степень прямого восстановления \bar{z}_d . Алгоритм

расчета запрограммирован на языке "Бейсик", апробирован и отлажен на ЭВМ "Роботрон". Полученные результаты для условий КарМК выявили зависимость расхода кокса, суммарного углерода и степени прямого восстановления \bar{z}_d от степени использования η'_{CO} и представлена на рис. 13. Установлено также увеличение значения η'_{CO} с повышением рудной нагрузки и уменьшением размеров фракции рудного сырья в слое. В связи с этим исследована газопроницаемость слоя при изменении в нем количества и размеров фракции мелочи. Установлено, что в промежуточной зоне столба шихты, где рудная нагрузка имеет пределы 5–6 при среднем ее значении 3,5, существует дефицит газа-восстановителя. Поэтому в этой зоне возрастает роль твердого углерода, как восстановителя. Используя изменение темпе-

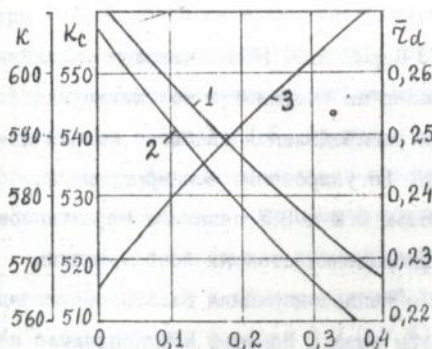


Рис. 13. График зависимости показатели доменного процесса от степени использования CO.

K_c , (1) — суммарный расход углерода, кг/т чугуна;

K , (2) — расход кокса, кг/т чугуна;

3 — степень прямого восстановления Fe.

ратуры, состава газа и скорости схода шихты, полученные при вертикальном зондировании доменных печей КарМК, проанализировано соотношение газового и прямого восстановления железа в промежуточной зоне. Показано, что фракция агломерата 5-3 мм обладает вполне допустимой газопроницаемостью, практически не измельчается и эффективно восстанавливается с участием твердого углерода.

Выявлен эффект использования мелкого агломерата в доменной печи при условии его сосредоточенного расположения и смешивания с мелким коксом (патент по заявке № 4771167/02). В связи с этим предложен и релизован способ загрузки отсева агломерата в печь в смеси с коксовой мелочью фр. < 40 мм через определенное число нормальных подач. На комбинатах НТМК и "Криворожсталь" за счет внедрения способа получен экономический эффект более 1,2 млн. руб.

Для непрерывного контроля газопроницаемости шихты по а.с. №1052540 на доменной печи объемом 2700 м³ реализован дополнительный ввод фурм под уровень засыпи для измерения статического давления газа между колошником и под уровнем засыпи позволял непрерывно фиксировать сопротивление слоя, образующегося от каждой загружаемой подачи шихты и тем самым контролировать его газпро-

нищаемость.

На доменных печах №2 и №3 КарМК и №1 НТМК внедрены разработанные автором установка термопар по окружности колошника над уровнем засыпи и регулирование распределения газового потока изменением режима загрузки шихты. Регулирование температуры газа по окружности колошника с помощью ВРШ и БЗУ показало эффективное управление газораспределением, повышение степени использования восстановительного потенциала и теплосодержания газа. Систематическое регулирование температуры газа с помощью ВРШ позволило снизить уровень температуры отходящего газа в среднем на 20 °С, а с помощью БЗУ - на 50-60 °С, что эквивалентно снижению расхода кокса соответственно на 566 и 1520 кг кокса в час на доменных печах производительностью 3500-4000 т чугуна/сутки.

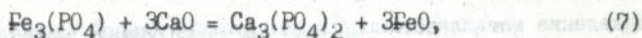
4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ФОСФОРИСТОГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ ДИССОЦИАЦИОННОГО МАССОПЕРЕНОСА

Проблема переработки фосфорсодержащего железорудного сырья связана не только с дефосфорацией металла, но и с восстановительной и комплексной переработкой. Положение о безусловном восстановлении фосфора в доменной печи закрепилось так, что оно на практике воспринимается как очевидный процесс. Тем не менее детальное исследование движения и превращения фосфора в процессе подготовки и переработки железорудного сырья, выполненное в настоящей диссертационной работе, выявили возможности селективного восстановления железа. В фосфорсодержащих железорудных материалах фосфор находится обычно в виде вивианита $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ или фосфата железа $Fe_3(PO_4)_2$, из которого фосфор довольно легко восстанавливается водородом уже при температуре 873 К, а оксидом углерода -

- при 1073 К. В то же время известно, что фосфор из фосфатов кальция восстанавливается гораздо труднее. Например из $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ фосфор начинает восстанавливаться водородом при 1373 К, а оксидом углерода - при 1473 К. Отсюда следует, что восстановимость фосфора может быть регулирована в зависимости от перевода его в исходном сырье в те или иные фосфатные соединения.

В качестве исходного рудного сырья были использованы гравитационно-магнитный и обжигмагнитный концентраты лисаковского ГОКа с содержанием фосфора 0,6-0,7 %.

При окислительном обжиге вивианит превращается в фосфат железа - $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. При температурах обжига 900, 1000, 1100, 1200 °C впервые установлено протекание обменной реакции:



получены ее термодинамические и кинетические характеристики. Решение термодинамических задач относительно реакции (7) позволило вывести следующие уравнения энергии Гиббса и константы равновесия реакции

$$\Delta G_{(473-1373)} = -285,41 - 17,94 \cdot 10^{-3} \cdot T, \text{ кДж/моль} \quad (8)$$

$$\text{и } \ln K_{\text{рТ}}^{\circ} = 34345/T + 2,15 \quad (9)$$

Экспериментальные исследования кинетики процесса показали, что при восстановительном обжиге в интервале 800...900 °C происходит селективное восстановление железа. По балансу восстановленного и невосстановленного фосфора определяли полноту протекания реакции (7). Установлено, что при температурах окислительного обжига 900, 1000, 1100, 1200 °C с увеличением основности доля P_2O_5 , связанная в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ увеличивается. Но при температурах 900, 1000 °C превращение его в $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ не завершается полностью. При 1100 и 1200 °C степень превращения достигает соответственно 0,89-0,92 и 0,95-0,96. С повышением температуры окислительного

обжига полнота превращения $Fe_3(PO_4)_2$ в $C_3(PO_4)_2$ достигается при меньшей основности. Например, практически полное связывание фосфора в фосфаты кальция при агломерации гравитационно-магнитного концентрата достигается на уровне основности 1,3. Этим самым показано, что повышая температуру обжига можно добиться снижения расхода флюса.

Были выполнены сквозные экспериментальные исследования от обжига концентрата до получения литого железа через стадии:

- 1) окислительный обжиг офлюсованной шихты;
- 2) восстановительный обжиг и металлизация офлюсованной шихты (концентрата, окатышей и агломерата, конвертерного шлака) при умеренной температуре - 800-950 °С при использовании в качестве восстановителя CO, H_2 и C .
- 3) плавление металлизированной шихты в нейтральной атмосфере;
- 4) анализ полученных жидких продуктов плавки.

Металлизированные до степени восстановления 0,96-0,98 полу-продукты (концентрат, окатыши, агломерат и конвертерный шлак) были ту.оплавками - температура начала плавления достигала 1673 К. Плавление завершилось при температуре 1823-1873 К. Химический анализ металла и шлака представлен в табл. I и 2.

Таблица I

Химический состав металла (массовая доля, %), полученного из фосфористого железорудного сырья методом прямого восстановления

Сырье, плавка	CaO	C	S	Mn	P	Si
	SiO ₂					
I	2	3	4	5	6	7
Металлизированный обжиг-	0,17	0,075	0,01	0,06	1,12	0,48
магнитный концентрат	0,9	0,08	0,01	0,07	0,226	0,3
	1,1	0,08	0,008	0,05	0,219	0,57
	1,3	0,10	0,007	0,05	0,186	0,33

Продолжение табл. I

I	2	3	4	5	6	7
	1,5 0,145	0,01	0,02	0,142	0,22	
	1,7 0,135	0,009	0,10	0,075	0,39	
Плавка промышленного агломерата в ДП*	1,3 4,45	0,022	0,81	1,10	0,85	
Конвертерного шлака	5,0 0,12	0,030	-	0,028	0,15	
То же, металлизированного промышленного агломерата в ПТ	1,3 0,10	0,008	0,045	0,039	0,27	

* ДП и ПТ - доменная печь и печь Таммана

Таблица 2

Состав шлака (массовая доля,%)

Сырье	CaO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	CaO	FeO
	SiO ₂					
Металлизированный обжиг-	0,9	28,53	8,23	24,24	20,8	15,3
магнитный концентрат	1,3	26,82	8,12	22,80	30,38	8,35
	1,5	25,28	7,65	21,83	33,32	5,95
	1,7	24,42	7,57	20,87	35,28	-

Как показывают результаты лабораторной апробации способа по а.с. №1073288, позволяет получать конструкционный металл из фосфористого сырья методом прямого восстановления.

Сравнительный анализ предложенной и существующей технологии переработки фосфористого железорудного сырья показал многомиллионную эффективность первой, возможность получения конструкционной стали из офлюсованного фосфорсодержащего сырья, минуя доменный передел. При этом исключается необходимость дефосфорации стали, подготовки извести.

При получении фосфористого суперконцентрата с содержанием

3-4 % SiO_2 может быть реализовано не только прямое получение железа, но и комплексная переработка сырья с использованием фосфатшлака в качестве удобрения.

5. РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И КОНСТРУКЦИИ НЕПРЕРЫВНОГО ВОССТАНОВИТЕЛЬНО-ПЛАВИЛЬНОГО АГРЕГАТА

Транспортировка материала из шахтной печи в электродуговые и связанные с ней технологические операции значительно снижает эффективность процесса в целом. Поэтому в настоящее время большое внимание уделяется разработке непрерывного процесса металлизации и плавления железорудного сырья.

В диссертационной работе представлены разработки непрерывного процесса металлизации и плавления окускованного железорудного сырья в трехзонной шахтной печи. Разработана конструкция шахтной печи по а.с. №7595595, включающей шахту для металлизации окускованного сырья газом, плавильный горн для получения жидких металла, шлака и расположенную между ними зону подвешивания столба шихты и регулирования температуры газа с двумя пережимами. Были созданы модели разработанной шахтной печи, на которых изучены и исследованы закономерности движения и распределения шихты и газа. Установлено, что газовые потоки в пережимных устройствах выполняют роль гибких и неизнашивающихся затворов. Отработан режим плавной и дозированной передачи шихты из шахты в горн с помощью регулирования газового потока.

Создана опытная шахтная печь разработанной конструкции емкостью $0,1 \text{ м}^3$ и апробирована на ней реализация непрерывного процесса металлизации и плавления окатышей ССГОКа и промышленного агломерата. На опытной установке отлажены режимы периодической передачи металлизированных окатышей и агломерата из шахты в горн,

регулирование температуры и состава газа между горном и шахтой, установлены закономерности движения шихты и газов, распределения температуры и степени восстановления железа. Показано, что газовый поток в пережимах превращается в надежный запирающий элемент при скорости 40 м/с. Выше уровня пережима скорость движения газа остается постоянной на уровне 3-5 м/с: т.е. в режиме фильтрации.

Передача материала из шахты в горн через центральное отверстие обусловило преимущественный осевой сход шихты и более развитый газовый поток. Этим самым решена проблема обеспечения центральной зоны шахты газовым потоком. Получены соответствующие характеристики теплообменных и восстановительных процессов в шахте с разбивкой ее на периферийную, промежуточную и осевую зоны.

Недостаточная обеспеченность периферии газом может быть компенсирована вводом восстановительных газов по окружности шахты в соответствии с а.с. №1049546, что открывает еще одну возможность рационального использования объема печи. Результаты плавки металлизированных окатышей в горне печи представлены в табл. 3.

Таблица 3

Химический анализ металла и шлака

№п/п	Продукты	Химический состав, %									
		C	Si	Mn	S	P	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1.	Металл и шлак	1,35	0,22	0,30	0,028	0,035	32,0	39,0	13,0	12,0	
2.	"	1,42	0,25	0,28	0,025	0,042	35,8	40,6	12,2	8,5	
3.	"	1,38	0,18	0,25	0,026	0,044	35,4	41,1	12,1	7,9	
4.	"	0,92	0,21	0,32	0,024	0,040	36,8	42,5	12,3	3,5	

Разработаны способ выгрузки и конструкция выгрузочного устройства (патент по заявке № 4785862/02), с помощью которых повышается надежность передачи и регулирование температуры металлизированного продукта.

Данные экспериментов на опытной шахтной печи показали рабо-

тоспособность агрегата, возможность эффективной организации непрерывного бескоксового металлургического процесса и были использованы для разработки технической документации для сооружения опытной установки объемом 1 м^3 в Карагандинском отделении ГИПРОМЕЗА, которая была внедрена в учебный процесс в заводе ВТУЗе.

6. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗОРУДНОГО КОНЦЕНТРАТА И УСТРОЙСТВА АППАРАТА ДЛЯ ЕЕ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

В основу процесса положены пневмотранспорт дисперсного сырья и эффект отделения его от газового потока в расширяющемся шахтном аппарате, который сообщается с замкнутым в него пневмотрубопроводом в соответствии с а.с. №1306138. Исходная температура восстановительного газа на уровне 1000°C , при прохождении газа через 3-4 ступени пневмотрубопровода при нагрузке шихты $50-70 \text{ кг/м}^3$ газа понижается до $250-350^\circ\text{C}$. За время транспортировки материала происходит одновременно его восстановление. Для транспортировки концентрата, как показали экспериментальные исследования на горячей модели аппарата, достаточна скорость движения газа 8 м/с . На установке, состоящей из 4 секций при длине пневмотрубопровода на каждой секции $10-12 \text{ м}$, общее время контакта концентрата с газом составит 5-6 сек, что достигается эффект противотока в доменной печи. Но в отличие от доменной печи, в данном случае имеем мелкодисперсный материал, скорость восстановления которого на порядок выше, чем у окускованного сырья.

Апробацию процесса осуществили на лабораторной установке одной секции предложенного шахтного аппарата. Восстановление Лисаковского гравитационно-магнитного концентрата проводили в изотермических условиях при $600, 700, 800, 900^\circ\text{C}$. Степень использования газа в стояке высотой 800 мм за один цикл достигала значения

0,2-0,3. При температурах 600, 700, 800 и 900 °C за время 170, 150, 155 и 90 мин достигнута степень восстановления массы концентрата 800 гр соответственно $R = 0,4; 0,5; 0,8; 0,84$. В указанных интервалах температуры происходило непрерывное движение концентрата по замкнутому кольцу, признаков подстоя и слипания не обнаружено. Данные лабораторных исследований показали возможность получения металлизированного концентрата, исключая использование кокса и стадий окускования сырья из основного металлургического передела.

На основе ранее полученных теоретических закономерностей разработана технология и конструкция агрегата для твердофазной металлизации дисперсного сырья углеродом. Разработана конструкция аппарата для реализации процесса (по заявке №4940144/02).

При нагреве до 700-800 °C начинается процесс восстановления. Рабочей температурой процесса является 1000-1250 °C. Центральный столб концентрата по мере металлизации спекается в твердый, но довольно пористый цилиндр, сохраняющий дальше свою форму. Опускание цилиндра вниз и его выдача регулируется движением подпорки. Отрезанная часть стержня направляется в холодильник или на дальнейшую горячую обработку. В нижней части печи уголь практически превращается в золу, которая потоком азота перебрасывается в наклонный лоток.

В лабораторных условиях апробирована работа печи без золоудаления. При рудной нагрузке окалины или концентрата 5 в несмешивающихся и пространственно-разобщенных вертикальных слоях в интервале 900-1250 °C стабильно получены металлизированные стержни диаметром 40-50 мм. Установлена динамика металлизации стержня в зависимости от температуры и степени восстановления массы стержня в целом. В интервале температуры 950/1000 °C материалы стержня восстанавливаются со скоростью $(1,8 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ до степе-

ни 0,3. Дальнейшее повышение температуры до 1100 °C поддерживает скорость процесса на уровне $(1,5 \pm 0,96) 10^{-3}$ мин⁻¹ до степени восстановления 0,6. Скорость процесса на этом уровне поддерживается при постепенном повышении температуры до 1250 °C вплоть до степени восстановления 0,9. На завершающей стадии процесса ($R=0,95-0,98$) скорость падает до $0,8 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹. Указанные закономерности представлены в виде графических зависимостей.

Разработанный режим восстановления концентрата и мелкой окатины углеродом в несмешивающихся и пространственно разобренных слоях при температурах 950-1250 °C позволяет вести металлизацию стержней или полос толщиной 50-60 мм со скоростью, соответствующей скорости восстановления окискованного сырья в доменной и шахтной печах газом, но при температурах 800-950 °C. Отсутствие особых требований к углю, особенно при ведении процесса в пространственно-разобренных слоях, расширяет топливную базу предложенного металлургического процесса.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Реализовано твердофазное восстановление Fe углеродом в смешанном, несмешивающихся и пространственно-разобренных слоях дисперсного сырья и углеродсодержащих восстановителей при 1000-1250 °C и установлено, что скорость процесса при этом сопоставима со скоростью восстановления окискованного сырья газом при 800... 900 °C.

2. Экспериментально установлено, что несмотря на избыток углерода в слое дисперсного сырья с рудной нагрузкой 4-6 состав газа в области 900-1250 °C определяется не регенерацией CO, а кинетикой восстановления железа углеродом.

3. Используя оригинальные методики исследования и высокоточные термоанализаторы производства Франции, США и Венгрии, впервые

установлено, что ступенчатое восстановление железа углеродом в сложной системе $\text{Fe-O-C}_{(\text{ТВ})} - \text{CO, CO}_2$ при 800, 850, 900, 950, 1000, 1050 °C протекает через ряд равновесных состояний с возрастанием степени восстановления железа в соответствии с повышением температуры в пределах от $R = 0,35$ до $R = 0,95$. При 1100 °C и выше процесс завершается достижением $R = 1,0$.

4. Внесена поправка в оценку возможности диссоциации оксидов в присутствии твердого восстановителя. При этом возможность и ускорение диссоциации прочных оксидов - магнетита и вюстита определяются не равновесным парциальным давлением, как принято считать, а его разностью между поверхностями твердых частиц оксида и восстановителя, которая возрастает с увеличением химического потенциала восстановителя к кислороду и повышением температуры.

5. Впервые осуществлено восстановление железа из вюстита до металла твердым восстановителем (Al, Mg) в пространственно-разобценных слоях без участия газа-восстановителя в массопереносе, что позволило обосновать и предложить новый диссоциационно-адсорбционный механизм восстановления железа и подтвердить непосредственное участие свободного кислорода - продукта диссоциации в массопереносе.

6. При резких повышениях температуры системы состоящей из оксидов железа и углерода в несмешивающихся и пространственно-разобценных слоях, со скоростью 140...150 °C/мин, впервые получено превышение концентрации CO_2 в смеси $\text{CO} + \text{CO}_2$ выше равновесного значения, что объясняется лимитированием процесса диссоциационным звеном и участием в реакциях свободного кислорода.

7. Показан механизм разложения CO и вторичного окисления железа в системе $\text{Fe-O-C}_{(\text{ТВ})} - \text{CO, CO}_2$ при понижении температуры от достигнутого уровня восстановления собственным газом ($\text{CO} + \text{CO}_2$), который не ограничивается, как принято, реакцией Белла, а состоит

из трех, замыкающихся реакций: $2CO \rightarrow C + CO_2$; $C + Fe_{мет} \rightarrow FeC$;
 $Fe_{мет} + CO_2 \rightarrow FeO + CO$.

8. Новое представление процесса твердофазного восстановления железа с участием диссоциационно-адсорбционного механизма позволяет эффективно использовать твердый углерод для регулирования селективного восстановления металла из различного дисперсного сырья, создавать совершенную технологию его переработки на уровне разрабатываемых в США, Японии и Германии технологии.

9. Установлено, что в полидисперсном слое шихты сопротивление движению газового потока, оказываемое 1% фр. < 1,5 мм в 8...10 раз выше, чем 1% фр. 5,0...2,5 мм. Предложено новое техническое решение эффективного удаления мелкой фракции и загрузки шихты с возможностью регулирования удаляемой фракции в пределах < 2,5 мм (а.с. №1327536). На доменных печах КарМК а) освоен отсев мелочи с уменьшением размера отсеваемой мелочи; б) разработан и внедрен способ непрерывного контроля газопроницаемости шихты; в) разработан и освоен контроль окружного распределения шихты и газа и его регулирование с помощью ВРШ и РЗУ.

10. Исходя из взаимодействия твердого углерода с оксидами железа с образованием газов CO_2 и CO , введена поправка в определения степени прямого восстановления \bar{z}_d как величины, выражаемой отношением газифицированного твердым углеродом кислорода оксидов железа (в виде CO и CO_2) ко всему газифицируемому количеству кислорода оксидов железа. При этом получена более благоприятная зависимость расхода кокса от \bar{z}_d , чем от z_d и R_d , учитывающих взаимодействия углерода с оксидами железа только до образования CO .

11. Методами вертикального и горизонтального зондирования доменной печи установлены дефицит газа-восстановителя в промежуточной зоне столба шихты и развитие здесь восстановления железа углеродом. Накопление CO_2 в газе от горна до низа шахты достигает

12,0...13,8 %, т.е. 2 % на 1 м высоты шихты, в то время как по высоте всей шахты оно составляет 0,22...0,28 % на 1 м. Для интенсификации восстановления железа с участием твердого углерода предложен и внедрен в производство на НТМК и комбинате "Криворож-сталь" способ загрузки шихты (патент по заявке №4771167/02), позволивший снизить расход кокса в пределах 5...7 кг/т чугуна, получить экономический эффект более 1,2 млн. руб.

12. Впервые показано протекание твердофазной реакции замещения фосфата железа в фосфаты кальция.

13. Впервые в лабораторных условиях реализован способ получения конструкционного металла с содержанием $[P] = 0,028...0,05\%$; $[C] = 0,1...0,25\%$; $[S] = 0,008...0,03\%$ из офлюсованного лисаковского железорудного сырья и конвертерного шлака путем прямого и селективного восстановления железа с последующим плавлением металлизированного продукта в нейтральной атмосфере (а.с. №1073288).

14. Разработан принцип работы шахтной печи без коксового слоя (а.с. №759595) разработана конструкция. Шахтная печь апробирована в виде опытной установки, получены положительные результаты. Разработана техническая документация опытной установки. На опытной установке получены закономерности теплообмена и твердофазного восстановления железа из окисленного сырья.

15. Разработана конструкция устройства для металлизации концентратов и проведена его апробация (а.с. №1306138).

16. Разработаны устройства и реализованы в лабораторных условиях способы твердофазного восстановления железа из дисперсного сырья углеродом в несмешивающихся и пространственно-разобщенных слоях, что расширяет энергетическую базу восстановительного металлургического процесса (патент по заявке №494144), создает основу перспективной технологии переработки дисперсного железорудного сырья и отходов производства.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Тлеугабулов С.М. Теория и технология твердофазного восстановления железа углеродом. Алма-Ата: "Гылым", 1991. 212 с.
2. Тлеугабулов С.М., Носов К.Г., Урюпин С.Д., Шидловский А.А. Управление процессом смешанного восстановления железа в шахте доменной печи. Алма-Ата: "Гылым", 1991. 191 с.
3. Тлеугабулов С.М. Исследование кинетики восстановления железа углеродом твердого топлива // Комплексное использование минерального сырья. 1986. №9. С.58-62.
4. Тлеугабулов С.М. Кинетика и особенности восстановления слоя лисаковских концентратов // Производство чугуна. Свердловск: Изд. УПИ, 1979. С.3-8.
5. Тлеугабулов С.М. Диссоциационно-адсорбционный механизм и кинетика восстановления железа углеродом // Сталь. 1991. №1. С.15-18.
6. Тлеугабулов С.М. Кинетика твердофазного восстановления железа углеродом // Сталь. 1988. №12. С.8-12.
7. Тлеугабулов С.М. Разработка технологии эффективной переработки дисперсных и мелкодисперсных отходов металлургического производства // Сб. докладов Международного симпозиума "Interpiogress metallurgy". Кошице-Братислава, 26-29 июня 1990. С.230-235.
8. Тлеугабулов С.М., Тлеугабулов Б.С. Твердофазные превращения при восстановлении и нагреве железорудных окатышей // Комплексное использование минерального сырья. 1987. №12. С.53-57.
9. Тлеугабулов С.М., Шумаков Л.Г., Фиалков Б.С. Давление столба шихты в доменной печи // Сталь. 1965. №11. С.969-973.
10. Тлеугабулов С.М. Расчеты по бескоксовой металлургии железа и проектирование шахтной печи / Алма-Ата: Изд. Минвуз КазССР, 1976. 54 с.
11. Тлеугабулов С.М. Кинетика металлизации прокатной окатины углеродом твердого топлива // Симпозиум по кинетике, термодинамике и механизму процессов восстановления: Тез. докл. М.: АН СССР, 1986. Ч.2. С.36-37.
12. Тлеугабулов С.М. Расчеты по проектированию и эксплуатации доменных и шахтных печей. Караганда: изд. Минвуз Каз ССР, 1978, 81 с.
13. Тлеугабулов С.М., Култаев Е.А. Кинетика металлизации концентрата в рециркулирующемся слое: Материалы Всесоюзной конференции по бескоксовой металлургии железа ЭДСП. Челябинск: Изд. МЧМ

СССР, 1986. С. 78.

14. Тлеугабулов С.М. Организация восстановительного обжига концентрата в рециркулируемом слое // Пути улучшения газомеханики металлургических шихт: Тез. докл. республиканской конференции. Караганда. 1990. С. 58-59.

15. Тлеугабулов С.М. Технология металлизации мелких и мелкодисперсных рудных материалов углеродом // Совершенствование технологии производства и качества металлов: Тез. докл. Всесоюзной научно-технической конференции Днепропетровск, 1989. С. 8-9.

16. Тлеугабулов С.М., Култаев Е.А. Кинетика восстановления смеси ванадиевого шлака и окалины // Физико-химия процессов восстановления металлов: Тез. докл. Всесоюзной научно-технической конференции Днепропетровск, 1988. С. 117.

17. Тлеугабулов С.М., Коваев Е.В. Исследование возможности прямого получения железа из фосфористых руд: Межвузовский сб. тр. Металлургия черных металлов. Алма-Ата: изд. КазПИ, 1982. С. 20-23.

18. Тлеугабулов С.М., Абишев Ж.Н. Исследование твердофазной реакции образования фосфата кальция в металлургическом процессе // Сталь. 1984. №4. С. 17-21.

19. Тлеугабулов С.М. Влияние твердофазных превращений в кусках рудного материала на температуру начала размягчения // Металлургия и обогащение. Алма-Ата: Изд. КазПИ, 1978. Вып. 13, С. 78-81.

20. Тлеугабулов С.М. Оценка порозности смеси и степени разрыхления движущегося слоя // Металлургия черных металлов. Алма-Ата: Изд. КазПИ, 1979. С. 6-9.

21. Тлеугабулов С.М., Алтынбеков Ж.О. Исследование влияния мелкозернистых и пылевидных частиц на газопроницаемость агломерата // Металлургия черных металлов. Алма-Ата: Изд. КазПИ, 1973. Вып. 1. С. 33-37.

22. Тлеугабулов С.М., Ли А.М., Алтынбеков Ж.О. Исследование газодинамики столба рудных материалов при восстановительном обжиге // Сталь. 1973. №1. С. 10-12.

23. Тлеугабулов С.М., Алтынбеков Ж.О., Шумаков Л.Г. Алгоритм степени прямого восстановления и выбор величин теплового регулирования доменного процесса // Металлургия черных металлов. Алма-Ата: КазПИ, 1975. С. 27-35.

24. Tleugabulov S.M. Directe Eisenreduction und ihr Einfluss an den Koksverbrauch im Hochofen // Der 8. Inter-

*nationale konferenz der Hochofenroute „Vitkovice - 1989“
17-19. 10. 1989, Ostrava - Czechoslovakia. S. 177-194.*

25. Тлеугабулов С.М., Шидловский А.А., Урюпин С.Д. Работа угле-
рода в процессе восстановления железа // Известия вузов. Черная метал-
лургия. 1990. №8. С. 5-7.

26. Тлеугабулов С.М. Определение и оптимизация расхода ком-
бинированного дутья для доменной плавки // 2-ая республиканская
научно-техническая конференция "Пути улучшения газомеханики метал-
лургических шихт", Караганда, 27-29 ноября 1990. С. 58-59.

27. Тлеугабулов С.М. Исследование количественного распреде-
ления шихты и газов в доменной печи. Сообщение I // Известия ву-
зов. Черная металлургия. 1977. №1. С. 30-33.

28. Тлеугабулов С.М. Исследование количественного распределе-
ния шихты и газов в доменной печи. Сообщение 2 // Известия вузов
Черная металлургия. 1977. №3. С. 34-37.

29. Тлеугабулов С.М., Саркенов К.З. Влияние размера частиц
и гранулометрического состава агломерата на его объемный расход
// Межвузовский сб. тр. "Технология, производство и обработка стали
Алма-Ата: КазПИ, 1983. С. 12-17.

30. Шумаков Л.Г., Тлеугабулов С.М. Структура движущегося стол-
ба шихты в больших моделях доменной печи // Известия вузов. Чер-
ная металлургия. 1966. №1. С. 31-36.

31. Тлеугабулов С.М., Покрышкин В.Л., Иванцов В.И. Влияние ре-
жима загрузки и распределения шихты на показатели работы домен-
ной печи // Материалы Международной конференции "Новые и усовер-
шенствованные технологии для окускования сырья и производства
чугуна ферросплавов". Болгария, Варна, 12-14 июня 1990. С. 89.

32. Тлеугабулов С.М., Саркенов К.З., Миникес Э.Э. Взаимосвязь
схода шихты в печи с текущими параметрами доменной плавки // Меж-
вузовский сб. тр.: Металлургия черных металлов, Алма-Ата: Изд. КазПИ
1982. С. 10-18.

33. Алтынбеков Ж.О., Тлеугабулов С.М., Фиалков Б.С. и др.
Опытная шахтная печь для металлизации руд // Металлургия черных
металлов. Вып. 3, Алма-Ата: Изд. КазПИ, 1977. С. 7-11.

34. Тлеугабулов С.М., Алтынбеков Ж.О., Фиалков Б.С. и др. Экспе-
риментальное исследование металлизации окатышей в опытной шахтной
печи. Сообщение 3 // Известия вузов. Черная металлургия, 1979, №3.
С. 17-19.

35. Тлеугабулов С.М., Еременко Н.Г. Газодинамика подвешенного столба шихты. Сообщение I // Известия вузов, Черная металлургия, 1971, №9. С.32-35.

36. Тлеугабулов С.М., Еременко Н.Г. Некоторые газодинамические процессы, сопровождающиеся подвешиванием столба шихты. Сообщение 2 // Известия вузов, Черная металлургия, 1971, №11. С.30-33.

37. Тлеугабулов С.М. Новый метод комплексного расчета доменной плавки и профиля печи. Сообщение 2 // Металлургия и обогащение Вып.12, Алма-Ата:Тзд.КазПИ, 1977. С.102-108.

38. Тлеугабулов С.М., Шидловский А.А., Уржипин С.Д. Повышение эффективности использования мелкого агломерата режимной загрузкой шихты // Тезисы докл. Всесоюзной конференции: Проблемы повышения качества металлопродукции по основным передлам черной металлургии. 27-30 ноября 1969. Днепропетровск. С.30-31.

39. Тлеугабулов С.М., Калиакбаров А.Г. Разработка технологии твердофазной дефосфорации лисаковского концентрата // Материалы региональной научно-практической конференции: Интенсификация и повышение эффективности использования научно-производственного потенциала 6-7 декабря 1989, Караганда. С.49.

40. Тлеугабулов С.М., Алтынбеков Ж.О., Тен С.Б. Обжиг, металлизация и плавление окатышей и агломерата из лисаковских концентратов // Тезисы докл II - региональной научно-технической конференции: Комплексное использование руд лисаковского месторождения. 29 сент.-02 октября 1982, Темиртау, С.62-64.

41. Тлеугабулов С.М., Миникес Э.Э., Супруненко В.В. Влияние измельчения шихты на ход процессов в шахте доменной печи // Там же, что и по п.40, С.94-96.

42. Тлеугабулов С.М., Тлеугабулов Б.С. А.с. №1049546 (СССР). Способ доменной плавки. Б.И.1983, №39.

43. Тлеугабулов С.М., Стефанович М.А., Сибэгатуллин С.К. А.с. 1327536 (СССР). Способ загрузки шихты в доменную печь. ДСП. - 1984.

44. Тлеугабулов С.М., Тлеугабулов Н.С. А.с. 1306138 (СССР). Шахтный агрегат для металлизации окиси железа. ДСП. - 1985.

45. Тлеугабулов С.М. А.с. 759595 (СССР). Устройство для плавки металла из рудных материалов. Б.И. 1978. №32.

46. Тлеугабулов С.М., Саркенов К.З., Чернецов В.И. А.с. 1052540 (СССР). Способ непрерывного измерения газопроницаемости шихты в доменной печи. Б.И. 1983. № 41.

47. Тлеугабулов С.М. А.с. 905288 (СССР). Способ металлизации железорудных материалов в шахтном реакторе. Б.И. -1982. №6.
48. Тлеугабулов С.М. А.с. 1073288 (СССР). Способ прямого получения железа из фосфористых железных руд. Б.И. 1984. №6.
49. Носов К.Г., Тлеугабулов С.М. и др. Патент по заявке 4771167/02 (СССР). Способ загрузки доменной печи. ДСП.1990.
50. Тлеугабулов С.М. Патент по заявке 4785862/02. (СССР). Способ выгрузки металлизированного продукта из шахтной печи и устройство для его осуществления. ДСП.1991.
51. Тлеугабулов С.М. Патент по заявке 4940144/02 (СССР) Способ металлизации дисперсного сырья углеродом и устройство агрегата для его осуществления. ДСП-1991 г.

Подп. в печать 6.05 Формат 60×84^{1/16}. Бумага газетная. Офсетная печать.
 Усл. печ. л. 2,79. Усл. кр.-отт. 3,13. Уч.-изд. л. 3,0. Тираж 130 экз.
 Заказ № 4-103

Донецкий политехнический институт, 340000, Донецк, ул. Артема, 58.

ДМПП, 340050, Донецк, ул. Артема, 96

115080

27436
AV 27.436