

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МАГНИТОГОРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Г.И. НОСОВА»



На правах рукописи

ДЗЮБА АНДРЕЙ ВИКТОРОВИЧ

**НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ЗАМАСЛЕННОЙ ОКАЛИНЫ В ДОМЕННОЙ ПЕЧИ**

Специальность 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, доцент
Харченко Александр Сергеевич

Магнитогорск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА. ПОСТАНОВКА ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ	12
1.1 Проблема утилизации образующихся на металлургическом предприятии железосодержащих мелкодисперсных промасленных отходов	12
1.2 Химические способы переработки замасленной окалины.....	15
1.3 Термическая обработка замасленной окалины.....	23
1.4 Окускование замасленной окалины	28
1.4.1 Брикетирование	28
1.4.2 Агломерация	31
1.4.3 Упаковка в металлический контейнер	34
1.5 Выводы по главе 1. Постановка цели и задач исследования	36
Глава 2 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАМАСЛЕННОЙ ОКАЛИНЫ, УПАКОВАННОЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ КОНТЕЙНЕР	38
2.1 Разработка параметров упаковки замасленной окалины в металлический контейнер.....	38
2.2 Анализ сопротивления деформации металлического контейнера с замасленной окалиной	44
2.2.1 Холодная прочность.....	46
2.2.2 Прочность после восстановления при температурах 700 °С	48
2.3 Теплофизические свойства замасленной окалины	52
2.3.1 Кажущаяся теплоёмкость замасленной окалины	52
2.3.2 Пределы горизонта по высоте доменной печи для начала испарения масла из окалины и температура равновесия замасленной окалины и железорудного сырья при совместном движении от колошника до горна.....	58
2.4 Выводы по главе 2.....	65

Глава 3 ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ЭФФЕКТИВНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ЗАМАСЛЕННОЙ ОКАЛИНЫ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЧУГУНА В ДОМЕННЫХ ПЕЧАХ	67
3.1 Оценка влияния масла на состав колошниковой пыли, доменных шламов, шламовой воды и осаждения в газоотводах доменной печи	67
3.2 Разработка мероприятий, повышающих эффективность использования паров масла внутри доменной печи	77
3.2.1 Испарение и разложение масла при нагреве замасленной окалины совместно с шихтовыми материалами внутри металлического контейнера	77
3.2.2 Разработка мероприятий, обеспечивающих сгорание масла внутри металлического контейнера.....	80
3.2.3 Физико-химическое состояние контейнера с замасленной окалиной при температуре 1200 °С.....	88
3.3 Выводы по главе 3.....	91
4 ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПО ЗАГРУЗКЕ ЗАМАСЛЕННОЙ ОКАЛИНЫ, УПАКОВАННОЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ КОНТЕЙНЕР В ДОМЕННУЮ ПЕЧЬ	94
4.1 Принципы формирования смеси компонентов шихты для загрузки в колошниковое пространство при использовании в ее составе замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер	94
4.1.1 Физическое моделирование распределения замасленной окалины по радиусу доменной печи	94
4.1.2 Упаковка замасленной окалины в металлический контейнер	99
4.1.3 Способ транспортировки замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, в доменный цех металлургического предприятия	101
4.2 Исследование работы доменной печи № 8 ПАО «ММК» при загрузке замасленной окалины в составе шихты	102
4.3 Вывод по главе 4	109

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	111
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	114
ПРИЛОЖЕНИЕ	136

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Согласно Распоряжениям Правительства Российской Федерации № 84-р от 25 января 2018 г. и № 309 от 7 мая 2024 г. в рамках национального проекта «Экологическое благополучие» и стратегии развития промышленности по обработке, утилизации и обезвреживанию отходов производства и потребления на период до 2030 года приоритетными направлениями в рамках реализации курса на устойчивое развитие российского государства являются: ресурсосбережение, обеспечение экологической безопасности, рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды. Одной из нерешенных задач на федеральном и региональном уровнях, в частности в чёрной металлургии, является создание технологии, позволяющей минимизировать количество захораниваемых техногенных отходов. Одним из таких отходов является мелкодисперсная замасленная прокатная окалина крупностью частиц до 0,1 мм с содержанием масла до 30%. В основном данный отход складировается в шламонакопителях, отстойниках и отвалах. На металлургических предприятиях России скопилось более 15 млн. тонн замасленной окалины. Ежегодно это количество увеличивается на 500–600 тыс. тонн. В результате деятельности металлургических заводов каждый год количество этого отхода увеличивается на 5-50 тыс. т на одном предприятии.

Существующие способы утилизации замасленной окалины предполагают предварительное удаление масла до его содержания в количестве менее чем 0,5%, после чего обезмасленную окалину предполагается использовать в составе агломерационной шихты или брикетов. Однако, известные технологии по удалению масла имеют ряд существенных недостатков, связанных с дополнительным оборудованием; временем подготовки; дополнительным хранением и утилизацией извлечённых органических соединений; очищением загрязнённой воды. Использование окалины с содержанием масла более 0,5% в составе агломерационной шихты приводит к налипанию сажи на лопатки роторов эксгаустеров агломерационных машин, что приводит к их поломке.

Одним из направлений утилизации и переработки замасленной окалины является загрузка ее в металлическом контейнере в доменную печь без предварительного обезмасливания. Это позволяет использовать масло в качестве восстановителя в доменной печи для уменьшения удельного расхода кокса. Однако, данное решение не было реализовано в промышленности. Сложность вызывают транспортировка ее до доменной печи, в том числе выгрузка из бункера добавочных материалов, оснащенного вибрационным питателем, на пластинчатый конвейер, режимы загрузки в колошниковое пространство, поведение паров масла в верхней зоне интенсивного теплообмена доменной печи.

В связи с этим, на сегодняшний день, направление, связанное с созданием безотходного производства – замкнутого оборота металла в промышленности путем утилизации и переработки замасленной окалины прямой загрузкой в доменную печь без предварительного обезмасливания является актуальным.

Диссертационная работа выполнена по тематике хоздоговорной НИР ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова» и при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FZRU-2026-0003).

Степень разработанности темы исследования

Проведенный литературный обзор современных решений по утилизации и переработке замасленной окалины показал целесообразность разработки научно-обоснованного способа утилизации замасленной окалины прямой загрузкой в доменную печь без предварительного обезмасливания. Для этого необходимо дополнительное изучение её теплофизических и физико-химических свойств с выявлением пределов горизонта по высоте доменной печи для начала испарения масла из окалины, температуры равновесия замасленной окалины и железорудного сырья при совместном движении от колошника до горна, а также оценка возможности эффективной утилизации замасленной окалины в технологии производства чугуна в доменных печах.

Объект исследования – замасленная окалина.

Предмет исследования – теория и технология переработки замасленной окалины в доменной печи.

Цель работы – научно-технологическое обоснование применения замасленной окалины в качестве компонента шихты доменной печи, обеспечивающей уменьшение выбросов в окружающую среду загрязняющих отходов нефтепродуктов.

Задачи:

1. Исследовать физико-механические, теплофизические и физико-химические свойства замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер.
2. Установить горизонт по высоте доменной печи, при котором замасленная окалина достигает температуру начала испарения масла и температуру равновесия замасленной окалины и железорудного сырья при совместном движении от колошника до горна.
3. Оценить степень окисления паров масла замасленной окалины внутри металлического контейнера, степень деструкции масла на слое железорудного сырья при нагреве, и распределение остатков масла между различными видами отходов газоочистки доменного производства: пылью, шламом и шламовой водой.
4. Разработать рациональный режим загрузки замасленной окалины в доменные печи и провести промышленный эксперимент по ее загрузке в колошниковое пространство доменной печи.

Научная новизна

1. Установлены пределы горизонта по высоте доменной печи для начала испарения масла из окалины и температуры равновесия замасленной окалины и железорудного сырья при совместном движении от колошника до горна. Замасленная окалина достигает температуру начала испарения масла, равную 230 °С на высоте от 87 % до 94 % от оси фурменного очага в зависимости от содержания воды в окалине. Температура замасленной окалины выравнивается с температурой железорудного сырья на уровне доменной печи, соответствующем 912-932 °С.
2. Определено влияние аммиачной селитры NH_4NO_3 на окисление паров масла окалины при температуре более 230 °С. Введение окислителя NH_4NO_3 в

количестве 40% от массы замасленной окалины обеспечило повышение степени деструкции масла с 74,8% до 93%.

3. Дополнены закономерности по формированию шихтовых материалов в колошниковом пространстве печи, при использовании в ее составе замасленной окалины. Загрузка ее в первый или второй рудный скип после железорудного сырья обеспечивает формирование слоя в зоне рудного гребня и на периферии колошника, включающего от 60 до 77 % контейнеров с замасленной окалиной от их расхода.

Практическая ценность и реализация результатов

Впервые проведены промышленные испытания по загрузке замасленной окалины с содержанием масла до 30%, упакованной в металлический контейнер, в доменную печь № 8 ПАО «ММК». Разработанные принципы могут послужить основой для эффективной утилизации и переработки замасленной окалины в доменных печах в количестве до 50 тыс. т/год на одном предприятии без предварительного обезмасливания. Данный результат способствует поддержанию экологически и технически безопасного режима обращения с техногенными отходами металлургического производства для обеспечения технологически максимально возможного снижения степени экологической опасности, уровня негативного воздействия отходов на здоровье человека и окружающую среду.

Результаты работы внедрены в учебный процесс: в аспирантуре, магистратуре, бакалавриате при выполнении обучающимися выпускных, курсовых и исследовательских работ.

Методология и методы исследования

Для изучения теплофизических и физико-химических свойств замасленной окалины использованы автоматизированный комплекс производства фирмы LECO и муфельная печь (лаборатория каф. МиХТ МГТУ им. Г.И. Носова).

Химический состав замасленной окалины определен на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT'X компании Thermo Scientific (Лаборатория спектральных методов анализа кафедры Металлургии и химических технологий «МГТУ им Г.И. Носова», Магнитогорск).

Для идентификации фазового состава замасленной окалины были проведены исследования методами рентгеноструктурного анализа на приборе «SHIMADZU XRD-7000» и определения тепловых эффектов на синхронном термоаналитическом приборе STA (Iupiter 449 F3) фирмы NETZSCH (лаборатория каф. ЛП и М МГТУ им. Г.И. Носова).

Испытания замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, на прочность на сжатие проводили с использованием универсальной испытательной машины ИР 5082-100, прикладывая нарастающую нагрузку до 10 т при скорости хода траверсы 15 мм/мин.

Полученные данные обработаны математически с использованием программного пакета Microsoft Excel.

Положения, выносимые на защиту:

На защиту выносятся следующие новые научные результаты:

1. Результаты теоретического расчёта горизонта по высоте доменной печи для начала испарения масла из окалины и температуры равновесия замасленной окалины и железорудного сырья при совместном движении от колошника до горна.
2. Результаты физического моделирования по утилизации замасленной окалины применительно к технологии производства чугуна в доменных печах.
3. Результаты совместной загрузки замасленной окалины с железорудным сырьем в колошниковое пространство доменной печи.

Достоверность полученных результатов

Подтверждается использованием ГОСТ Р 51947-2002 при исследовании проведенному на рентгенофлуоресцентном анализаторе серы в нефтепродуктах Спектроскан-S, ГОСТ 32517.1-2013 (ISO 2597-1:2005) и ГОСТ Р 53657-2009 при химическом анализе проб замасленной окалины, применением автоматизированного комплекса физико-химических исследований фирмы LECO, современных идентификаторов фазового состава, обработкой данных с использованием современных математических программных пакетов.

Личный вклад автора

Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором и при его непосредственном участии. Вклад автора заключается в формулировании цели и задач исследования, организации и проведении лабораторных и промышленных экспериментов, анализе и интерпретации результатов исследования, разработке режима загрузки и способа повышения степени утилизации масла в доменной печи, формулировке основных положений и выводов.

Апробация работы

Основные положения работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: XIX Международной конференции «Современные проблемы электрометаллургии стали», Аша, 2024 г.; XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 2024; XVIII МЕЖДУНАРОДНОМ КОНГРЕССЕ СТАЛЕПЛАВИЛЬЩИКОВ И ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ МЕТАЛЛА «ОТ РУДЫ ДО СТАЛИ», Санкт-Петербург, 2025; МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «КАЧЕСТВО СТАЛИ – ОТ РУДЫ ДО ПРОКАТА», Москва, 2024; XV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Иркутск, 2025; VI Конгресса с международным участием «ТЕХНОГЕН 2023», Екатеринбург, 2023; 81-й, 82-й, 83-й и 84-й международных научно-технических конференциях «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования» (Магнитогорск, 2023, 2024, 2025, 2026 гг.); XII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных (ТИМ'2024) с международным участием «Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве», Екатеринбург, 2024; международной научной конференции «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ИМЕНИ АКАДЕМИКА А.М. САМАРИНА», Екатеринбург, 2025.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 18 научных трудов, из них 4 статьи – в рецензируемых журналах из перечня изданий, рекомендованных ВАК РФ

Соответствие диссертации научной специальности

Диссертация соответствует паспорту научной специальности 2.6.2. Metallургия черных, цветных и редких металлов по п.1 «Рудное, нерудное, техногенное и энергетическое сырье», п.2 «Твердое и жидкое состояние металлических, оксидных, сульфидных, хлоридных и смешанных систем», п.7 «Рециклинг материалов, переработка отходов производства и потребления», п.9 «Энергосбережение, утилизация отходов металлургического производства, снижение выбросов, в том числе парниковых газов», п.12 «Газо- и аэродинамика в металлургических агрегатах», п.13 «Тепло- и массоперенос в низко- и высокотемпературных процессах», п.16 «Твердофазные процессы в получении черных, цветных и редких металлов», п.17 «Пирометаллургические процессы и агрегаты».

Структура и объем работы

Работа состоит из введения, 4 глав, заключения, библиографического списка из 167 наименований и одного приложения. Она изложена на 136 страницах печатного текста, содержит 38 рисунков, 23 формулы и 34 таблицы.

Глава 1 СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА. ПОСТАНОВКА ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ

1.1 Проблема утилизации образующихся на металлургическом предприятии железосодержащих мелкодисперсных промасленных отходов

В последнее время вопросам экологической безопасности переработки минерального сырья и эффективной переработки техногенных отходов как в России, так и в мире уделяется особое внимание [1-3]. Одними из самых крупнотоннажных отходов являются отходы чёрной металлургии [4-6].

Современный научно-технический прогресс неразрывно связан с созданием эффективных энергосберегающих технологий, обеспечивающих комплексное использование сырья, материалов и снижение вредного воздействия на окружающую природную среду [7-9].

В условиях растущего дефицита и удорожания качественных шихтовых материалов особую значимость приобретает переработка и утилизация отходов техногенного характера, накопление которых уже соизмеримо с объемами добычи руды [10-12]. Проблема имеет не только экономическое, но и большое экологическое значение, а её решение позволяет достичь заметного прогресса в создании безотходного производства – замкнутого оборота металла в промышленности [13-15].

Проблемы эффективной переработки техногенных отходов особенно актуальны для регионов с повышенной концентрацией горнодобывающих, обогатительных, металлургических, химических и энергетических предприятий [16-18]. Значительные объемы промышленных отходов имеются вблизи предприятий черной металлургии [19-21]. Хранилища отходов занимают значительные территории, пригодные для сельскохозяйственного использования. Многие из них представляют экологическую опасность из-за содержания токсичных компонентов [22-26].

Проблема утилизации образующихся на металлургическом предприятии железосодержащих мелкодисперсных отходов в виде пыли, шламов и прокатной окалины, в основном, решается путем их использования в качестве компонентов агломерационной шихты [27-32]. При этом на окускование этих отходов повторно затрачиваются энергетические и экологические ресурсы [33-39]. Особые трудности вызывает рециклинг по этой схеме замасленной прокатной окалины из-за того, что неполное сгорание масла приводит к налипанию сажи на лопадки роторов эксгаустеров агломерационных машин, что приводит к их поломке [40-48]. Замасленная прокатная окалина – отход прокатного производства, который являются одними из наиболее массовых техногенных материалов уральских заводов [49]. В полном объеме эти отходы не утилизируются, а накапливаются в шламовых хранилищах, что создает большую экологическую опасность и экономические проблемы [50-57]. Тем не менее, развитие технологии доменной плавки, даёт возможность разрабатывать новые способы утилизации таких отходов без существенных затрат ресурсов, расширяя возможности доменной печи как металлургического агрегата [58-61].

Объемы железосодержащих отходов в России постоянно возрастают. Значительная их часть считается непригодной для постоянного использования [62,63]. В результате деятельности металлургических заводов образуется значительное количество замасленной окалины [64,65]. Например, в 2015 году на ПАО «ММК» скопилось 46 тыс. т промасленной окалины со средним содержанием железа 67,5%, масла – 20% и содержанием влаги до 12%. На Нижнетагильском металлургическом комбинате ежегодно образуется около 50 тыс. т замасленной окалины, а на Челябинском металлургическом комбинате — до 70 тыс. т [66,67]. Окалина неизбежно образуется на прокатном изделии, когда нагретая почти до 1000 °С заготовка проходит по прокатному стану, контактируя с атмосферным воздухом и кислородом воды охлаждающей жидкости [68]. Каждый проход заготовки по вальцам сопровождается отшелушиванием слоя окалины и формированием нового. Окалина сбрасывается в поток смазочно-охлаждающих жидкостей, который содержит углеводороды. Вместе с окалиной в отстойники

попадают применяемые в прокатных цехах индустриальные масла, за счёт чего этот отход становится одним из наиболее сложных для утилизации [69-71]. Качество окалины в основном зависит от химического состава обрабатываемого металла и условий термообработки [72,73]. При высокотемпературном окислении нелегированной стали на её поверхности образуется три слоя оксидов железа: наружный — Fe_2O_3 (гематит), средний — Fe_3O_4 (магнетит) и нижний — FeO (вюстит) [74-79]. Так, при температуре термообработки 1070 °С такой стали соотношение слоёв составляет соответственно 37, 16 и 47; %. При термообработке легированной стали в окалине образуются оксиды легирующих металлов (Cr_2O_3 ; TiO_2 ; NiO) и другие оксиды в зависимости от их наличия в стали. Для улучшения отделения окалины от металла применяют индустриальное масла. В связи с этим в отстойниках вместе с окалиной накапливается масло, часть которого (до 20–25 %) находится на поверхности окалины [80-83]. Находящаяся во вторичных отстойниках прокатная окалина характеризуется высоким содержанием нефтепродуктов, превышающих нормативы предельно допустимой концентрации (ПДК) [84,85]. При контакте прокатной окалины с водой, содержащей масло, образуется смесь высокой устойчивости (окалина + масло + вода). Под влиянием поверхностной энергии адсорбции частиц окалины и адгезионных свойств масла, оно прочно удерживается на её поверхности. В результате из окалины, смазочных материалов, масла и воды образуется замасленная окалина. Содержание железа в промасленной окалине достигает 70-80 %, что делает данный вид отходов ценным вторичным ресурсом [86-88].

Окалина представляет собой практически чистые окислы железа, которые могли бы быть с успехом использованы в различных металлургических процессах взамен дефицитной железной руды. Наличие в ней технических масел в количестве 15–30% является препятствием для организации её рециклинга на металлургическом предприятии пирометаллургическим способом, как с точки зрения технологии, так и экологии. При высоких температурах выгорание масла приводит к выбросам не только “парниковых” газов, но и различных токсичных

для окружающей среды соединений (диоксинов, полиароматических соединений и т.п.).

Замасленная окалина применяется в ограниченном количестве и в основном сбрасывается в шламонакопители [89]. Утилизация замасленной окалины вызывает большие трудности, особенно мелкодисперсной крупностью частиц до 100 мкм из вторичных отстойников [90-94]. Для её использования в агломерации или при производстве брикетов необходимо предварительно произвести обезмасливание. Произвести предварительное обезмасливание возможно химической или термической обработкой известными способами. Отдельно следует упомянуть способ загрузки окускованной замасленной окалины в доменную печь без предварительного обезмасливания.

1.2 Химические способы переработки замасленной окалины

Утилизация замасленной окалины с помощью химических реагентов является самым сложным способом, который в большинстве случаев имеет только лабораторные испытания и не применяется на производстве.

Теоретическим исследованием по утилизации замасленной окалины занимались Евдокимов А.А., Смолянов В.М., Журавлёв А.В., Новосельцев Д.В., Груздев С.Г. В одном из таких способов замасленная окалина измельчается, загружается в ёмкостное оборудование и подвергается гидродинамической обработке в объеме концентрированного подогретого моющего раствора высокоэффективного специального состава. Перед загрузкой маслосодержащей окалины в промывочной ёмкости создают гидродинамический режим, соответствующий скоростям витания частиц по высоте конической части емкости в зависимости от их размера. Этот режим поддерживают путём постоянной циркуляции части моющего раствора в промывочной ёмкости с добавлением чистого моющего раствора в неё. В качестве моющего раствора используют техническое моющее средство, содержащее кальцинированную соду в количестве 0,5 – 4,0 %, при температуре 40 - 55°C. Моющий раствор на промывку подают снизу

вверх, а подогретый воздух - выше конической части промывочной ёмкости для предотвращения уноса мелких частиц окалина. В процессе обработки практически полностью очищенная от нефтепродуктов окалина выгружается из ёмкости и обезвоживается. Среднее время процесса очистки и разделения фаз 5-10 мин. После гравитационного отстоя происходит разделение фаз: водный раствор - жидкий углеводород - мелкодисперсная окалина. Фазовое разделение стоков на фракции осуществляют в многосекционном сепараторе.

Устройство для очистки замасленной окалина гидродинамической обработкой в объеме концентрированного подогретого моющего раствора, разработанное А. А. Евдокимовым, В. М. Смоляновым, А. В. Журавлевым, представлено на рисунке 1.1.

В соответствии с рисунком 1.1 Рисунок 1.1 замасленная окалина 2, размер которой находится в диапазоне 0,1 - 3 мм, из отстойника ковшом 1 выгружается в ёмкость 3, снабжённую фильтрующей сеткой 4. Жидкость и часть окалина по стоку 5 возвращаются в отстойник. Загрузка замасленной окалина в промывочную ёмкость 8 осуществляют при использовании транспортёра 6 через воронкообразную верхнюю трубу 7.

Подача моющего раствора осуществляется из камеры 29 в промывочную ёмкость до загрузки замасленной окалина, чтобы объём жидкости в промывочной емкости находился в пределах 2,5 м³. В теплообменнике 31 моющий раствор нагревается до 40-55°C. Скорость течения раствора в зоне промывки составляет 0,09 - 0,3 метров в секунду. В зону границы цилиндрической и конической частей промывочной ёмкости подаётся нагретый воздух, который нагревается до температуры 55°C в подогревателе 15.

В процессе промывки верхний слой, богатый маслом, образует эмульсию и вместе с загрязнённым моющим раствором, попавшим в переливной карман 9, поступает в многосекционный сепаратор 20, где происходит фазовое разделение маслосодержащей эмульсии на масло, очищенный моющий раствор и мелкодисперсную окалину.

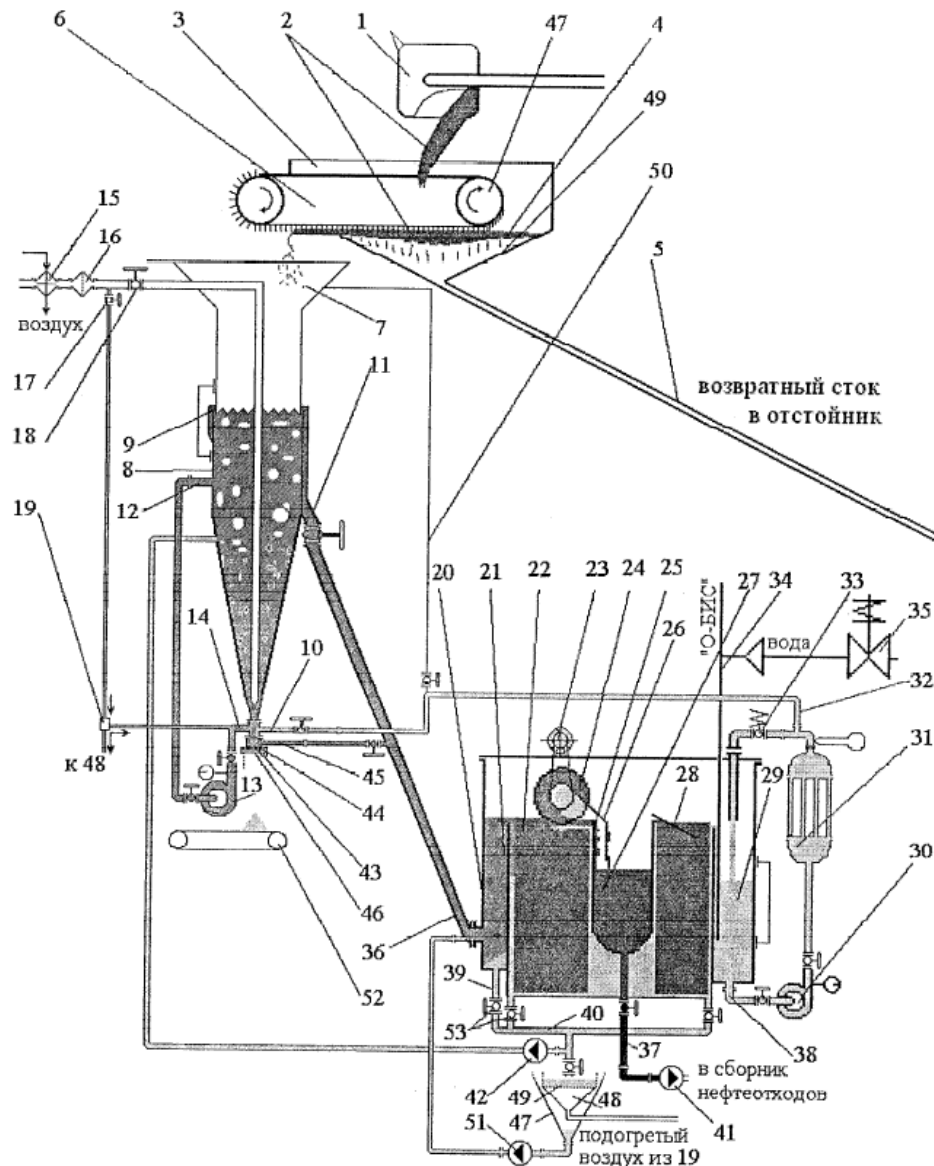


Рисунок 1.1 – Устройство для очистки замасленной окалины гидродинамической обработкой в объеме концентрированного подогретого моющего раствора

После промывки очищенную окалину необходимо высушить до окончательного обезвоживания, поэтому её подвергают сушке нагретым воздухом с температурой выше температуры кипения моющего раствора. Затем высушенная окалина переходит в состав шихтового материала, необходимого для производства агломерата [95].

Разделить замасленную окалину на железосодержащее сырьё и отработанное масло, пригодные для повторного использования, также возможно кислотными

растворами. Мелкая замасленная окалина в виде пульпы подвергается обработке в ёмкости с мешалкой отработанными травильными растворами.

Расход травильных растворов и время обработки зависят от гранулометрического состава окалина и плотности пульпы и контролируется увеличением рН пульпы в диапазоне 0,5-5.

После химической обработки пульпа подаётся во флотационную машину. Масло переходит в пенный продукт и удаляется из флотокамеры в отдельную ёмкость. Время флотации до 60 мин.

Камерный продукт флотомашины представляет собой обезмасленную окалину с остаточным содержанием масла 2-3% и после слива в отдельную ёмкость для нейтрализации известковым молоком до рН-6 направляется на обезвоживание в фильтрпрессе. Полученная таким образом обезмасленная окалина может быть использована как добавка в железный концентрат в агломерационном процессе. Пенный продукт подвергается обработке на гидроциклоне для удаления большей части тонких шламов, которые направляются обратно в флотационную машину, после чего нейтрализуется известковым молоком до РН 6, нагревается до 80°С и подаётся в трехкомпонентный центробежный сепаратор, позволяющий разделить пенный продукт на три компонента: шлам, воду и масло. Финишная очистка масла от воды и шлама осуществляется на передвижной маслоочистительной установке [96].

Лабораторные испытания по подготовке замасленной окалина к агломерации проводились такими учёными как Танутров И.Н., Свиридова М.Н., Чесноков Ю.А., Маршук Л.А. Ими был предложен способ совместного выщелачивания замасленной прокатной окалина и красного шлама. Красные шламы – отходы переработки бокситов [97-99]. Особенностью красного шлама является избыточная щелочность, замасленной окалина - присутствие нерастворимой органики [100-106]. В присутствии щелочей окисленные органические соединения переходят в водорастворимые соединения. На рисунке 1.2 представлена технологическая схема совместной переработки замасленной окалина и красного шлама.

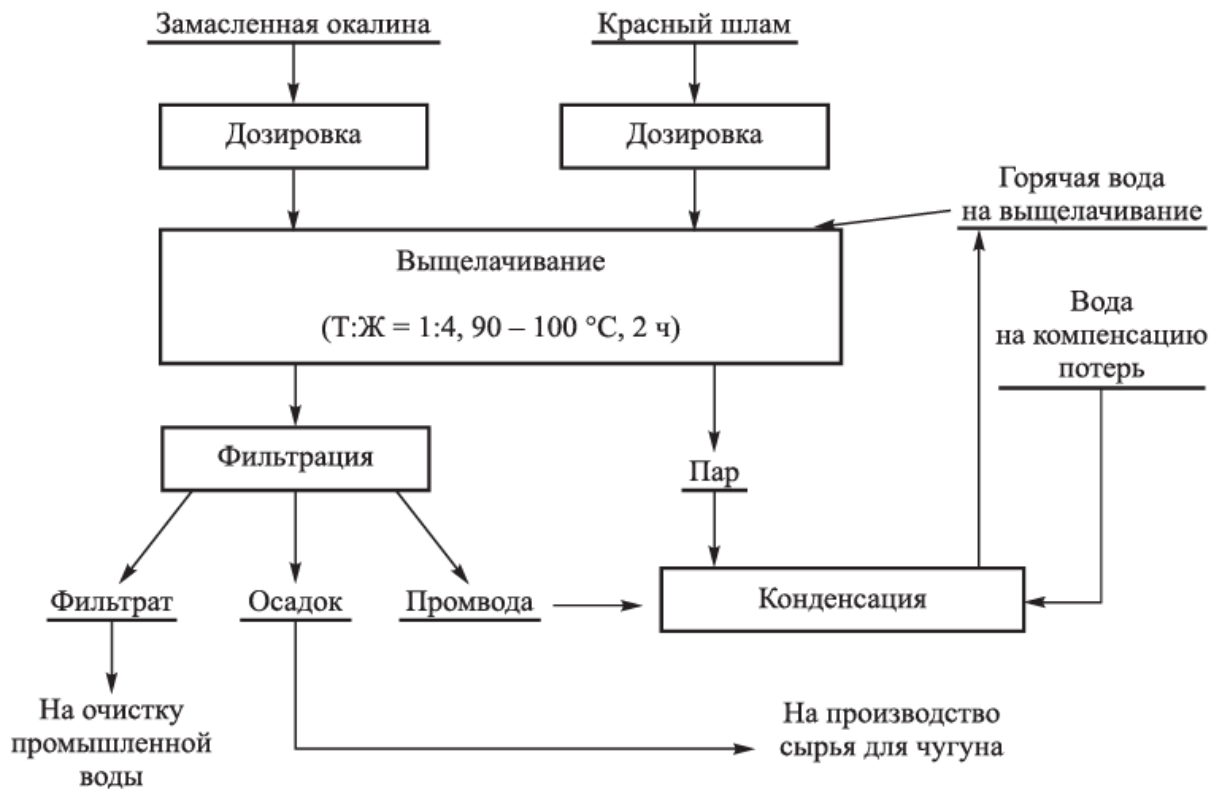


Рисунок 1.2 – Технологическая схема совместной переработки замасленной окалина и красного шлама

Технологическая схема включает операции:

- 1) Обработка замасленной окалина промышленной водой при отношении твёрдого к жидкому 1:(4 - 5) и температуре 90 - 100 °С;
- 2) Отстаивание пульпы со сливом верхнего слоя масла и последующей активации пульпы;
- 3) Утилизация масла путем обезвоживания и фильтрации;
- 4) Обработка пульпы с выделением в центрифуге отмытой обезвоженной окалина;
- 5) Транспортировка окалина для совместной обработки с красным шламом;
- 6) Введение отмытой окалина в реактор с перемешиванием с красным шламом в отношении отмытая окалина: красный шлам, равно 1:(0,75 - 1,00), из расчёта получения в смеси содержания общего железа не менее 50 %;

7) Водное выщелачивание пульпы при отношении твёрдого к жидкому 1:(4 - 5) и температуре 90 - 100 °С;

8) Фильтрация пульпы с выделением осадка и промывкой промышленной водой на фильтре;

9) Сушка с реализацией в виде железорудного сырья (ЖРС): концентрата или осадка для брикетирования или агломерации.

На рисунке 1.3 представлена аппаратная схема совместной переработки красного шлама и замасленной прокатной окалины.

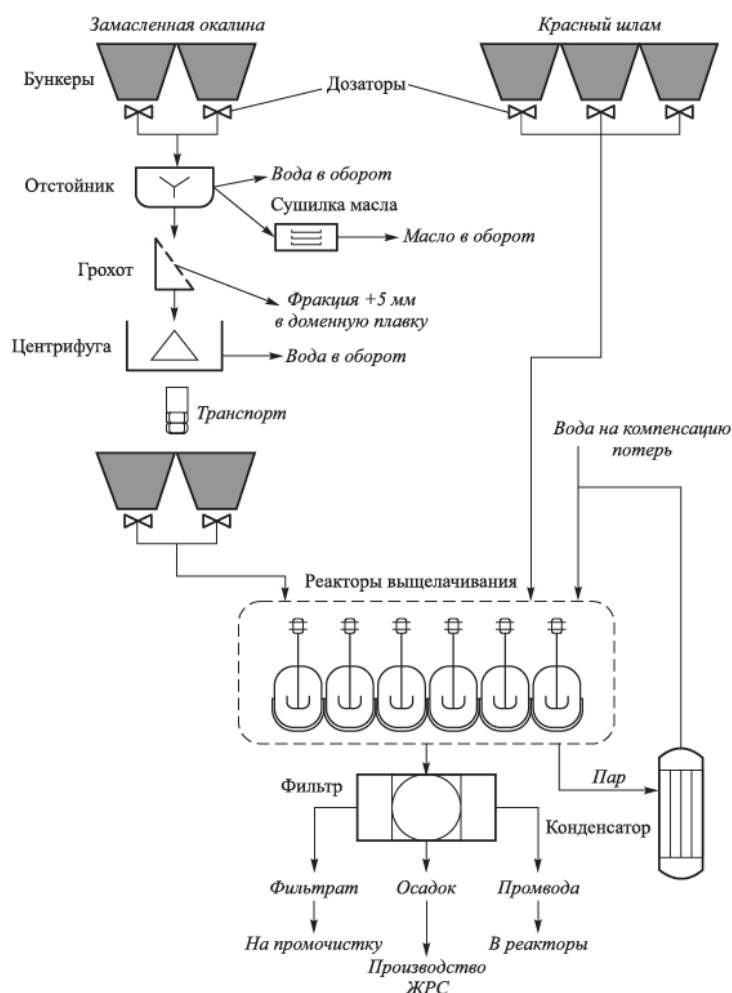


Рисунок 1.3 – Аппаратурная схема совместной переработки красного шлама и замасленной прокатной окалины

Одной из последних разработок является кавитационное воздействие на замасленную окалину. Кавитационное воздействие на обрабатываемую среду

является одним из эффективных современных методов интенсификации химико-технологических процессов в жидкостях и пульпах [107-109].

Мелкодисперсная замасленная окалина – это чешуйчатые частицы различной толщины, представляющие собой тройную систему «твёрдые частицы оксидов железа – вода – технологические смазки». Эта система обладает как гидрофильными (окалина – вода), так и гидрофобными (масло – вода) свойствами, что затрудняет очистку масла. Кавитация – это процесс образования в жидкости или пульпе полостей (кавитационных пузырьков или каверн), заполненных газом, паром или их смесью. Кавитация возникает в результате местного понижения давления в жидкости. При резком повышении скорости потока давление в потоке понижается до давления насыщенных паров, практически вакуума. При этом жидкость или пульпа как бы «вскипают» за счет образования парогазовых пузырьков микроскопических размеров. Перемещаясь вместе с потоком в область с более высоким давлением или во время полупериода сжатия, кавитационный пузырек схлопывается, излучая при этом ударную волну. Из-за значительного количества кавитационных пузырьков схлопывание происходит несколько тысяч раз в секунду. Резкое схлопывание пузырьков приводит к образованию гидравлического удара в жидкости. В пульпе этот процесс сопровождается очисткой или разрушением частиц. На рисунке 1.4 представлена модель очистки частиц окалины от масла в условиях гидродинамической кавитации.

Замасленные частицы окалины, попадая в кавитационный кластер, образованный в канале статора роторно-пульсационного аппарата (РПА), оказываются под воздействием схлопывающихся кавитационных пузырьков. Масляные плёнки, загрязняющие поверхность окалины, разрушаются.

В зависимости от соотношения сил адгезии и когезии возможно либо постепенное разрушение загрязняющей плёнки и её постепенный отрыв от поверхности частицы, либо мгновенный отрыв плёнки.

Принцип работы роторно-пульсационного аппарата РПА заключается в следующем: в момент перекрытия отверстий ротора и статора при прямом гидравлическом ударе резко повышается давление в среде, и частицы

измельчаемого материала деформируются под действием сил сжатия. При этом возникают ударные волны, поглощающиеся и отражающиеся межзерновыми поверхностями, являющимися границами срастания минералов.



Рисунок 1.4 – Первичная загрязненная частица окалины и начало процесса очистки

Данный метод обеспечивает получение концентрата с содержанием масла в количестве не более 0,3 %, который в качестве компонента шихтового материала поступает на процесс производства агломерата.

Одним из экономичных способов по подготовке к переработке замасленной окалины с минимальными затратами топлива и электроэнергии с целью использования её в качестве компонента шихтового материала, необходимого для производства агломерата является обезвоживание в бункерах. Из горизонтальных отстойников прокатного производства замасленная окалина грейферным краном перегружается в бункер обезвоживания. По дну бункера укладываются, с уклоном в сторону дренажных карманов, трубы диаметром 150-200 мм со щелевыми отверстиями. Концы труб выведены в дренажные каналы. Перед загрузкой замасленной окалины в бункер обезвоживания на его дно насыпается слой коксовой мелочи высотой 600-1000 мм, который выполняет функции фильтрующего материала, дренажного слоя, поддерживающего слоя, что

препятствует проникновению окалины на дно бункера, а затем на этот слой выгружается замасленная окалина высотой 1-1,5 метра. После отстоя, т.е. прекращения выхода воды и масла из бункера обезвоживания, из него вычерпывается обезвоженная окалина и коксовая мелочь. Перемешанная с коксовой мелочью обезвоженная замасленная окалина в качестве компонента шихтового материала поступает на процесс производства агломерата. Данный способ не требует высоких затрат на его осуществление, но он не обеспечивает высокую степень отделения масла и воды [110].

Следует подвести итог, что, химические методы переработки замасленной окалины предполагают предварительное удаление масла из окалины, после чего полученный осадок применяют для производства агломерата. Данные методы не нашли применения в промышленных условиях так как имеют ряд существенных недостатков. А именно, накопление маслосодержащей воды и проблема её утилизации, а также сложное и дорогое технологическое оборудование. Процессы занимают длительное время и могут быть экономически эффективны только при условии дотаций государств, либо высоких штрафов за складирование замасленной окалины, поэтому применение целесообразно только в лабораторных условиях. Вторым методом, который также направлен на предварительное удаление масла из окалины является термическая обработка, которая также способствует дальнейшему использованию окалины в агломерационном процессе.

1.3 Термическая обработка замасленной окалины

При существующих методах очистки маслосодержащей окалины образуется большое количество маслоокалиносодержащих сточных вод, в том числе осадок мелкодисперсной окалины, количество которой на современных прокатных станах составляет 20-40% от всей образующейся [111].

Многие из известных способов переработки замасленной окалины термической обработкой являются подготовительной операцией к агломерации.

Принцип работы одного из таких способов, разработан авторами Пименов В.Н., Мельников П.В., Архипов Н.А., Кольцов В.П., Трайно А.И. и заключается в следующем: была отобрана партия замасленной окалины, в которую входили частицы как мелкой, так и крупной фракции. Перед термической обработкой исходную смесь отстаивают в течение 50-150 часов. После отстаивания сливают воду и удаляют выпавшую в осадок окалину крупной фракции, а стабильную пульпу, состоящую из мелкой фракции, транспортируют в котёл. Котёл нагревают до температуры 80-98°C и выдерживают мелкую фракцию при этой температуре 24-50 часов. В результате термической обработки происходит разложение смеси на слои минерального масла, воды и концентрированной замасленной окалины (отстоя). После сливания из котла масла и воды, производят выемку отстоя, его подогрев до температуры 80-110°C и загрузку в смеситель. Затем в смеситель добавляют негашеную известь в порошкообразном состоянии при соотношении масс окиси кальция и отстоя 0,9-1,3:1 и осуществляют перемешивание компонентов. Полученную смесь выгружают в термостат и выдерживают в течение 14 часов. В результате химического взаимодействия CaO с водой и маслом в присутствии окислов железа инициируется экзотермическая химическая реакция, температура смеси возрастает до 600-700°C, при которой масляная фаза полностью разлагается. За это время происходит полное протекание реакции химического взаимодействия компонентов. Готовую смесь подвергают агломерации и используют для выплавки чугуна, либо складировуют для последующей переработки. Способ был испытан на заводе «Северсталь» [112,113]. В готовую смесь также может быть добавлена окалина крупной фракции, полученная при первичном отстаивании. Воду, отделяемую от смеси после отстаивания и термической обработки, используют для охлаждения горячекатаных полос. Минеральные масла, выделенные после термической обработки смеси, используют на заводе железобетонных конструкций для смазывания внутренних поверхностей форм перед заливкой бетона. Прокатная окалина полностью восстанавливается до железа в доменной печи. В таблице 1.1 представлены оптимальные режимы вышеописанного способа переработки замасленной окалины.

Таблица 1.1 – Оптимальные режимы термической обработки замасленной окалины

№ эксперимента	1	2	3
Время отстоя, ч	50	100	150
Температура термообработки, °С	80	89	98
Продолжительность. термообработки, ч	24	37	50
Относительная концентрация СаО, %	0,9:1	1,1:1	1,3:1
Температура отстоя, °С	80	95	110
Продолжительность выдержки в термостате	12	14	16

Но необходимо уточнить, что термообработка обеспечивает 40% отделения масла и воды. Так же, как и большинство известных способов по переработке замасленной окалины, процесс длится продолжительно время, а оборудование имеет большие габаритные размеры.

Одним из устаревших способов переработки замасленной окалины является вдувание в горн доменной печи. Благодаря процессу горения топлива, окисляемого нагретым и обогащенным кислородом дутьем, в горне доменной печи образуется высокотемпературная зона, где теплообмен и массообмен между газом, жидкими продуктами плавки и коксом происходит с высокими скоростями. Наличие в горне воздушных фурм позволяет подавать через них в эту зону вместе с дутьем не только частично заменяющее кокс дополнительное топливо (газовое, жидкое или пылеугольное), но и мелкодисперсные железосодержащие материалы с целью их утилизации (железосодержащие пыли и шламы) или воздействия на массообменные процессы в горне печи (железрудный концентрат, железо-содержащие отходы, флюсующие добавки) для повышения производительности печи и улучшения состава чугуна. В высокотемпературной фурменной зоне можно успешно уничтожать экологически безопасные отработанные материалы, содержащие токсичные вещества, например, отработанное трансформаторное масло [114,115]. Данная технология

труднореализуема и недостаточно изучена, не исследовано поведение масла внутри доменной печи: какое количество масла будет использоваться в качестве восстановителей, а какое покинет печь в составе газовой фазы, как пары масла могут влиять на состав колошниковой пыли, доменных шламов и шламовой воды. Отсутствие исследований по этим направлениям ограничивают применение технологии утилизации замасленной окалины вдуванием в горн доменной печи в промышленных масштабах.

Авторами Минаков В.В., Алешина Ю.В., Алешина А.А. была разработана полезная модель «Устройство для очистки окалины от масляных загрязнений», схема которой изображена на рисунке 1.5.

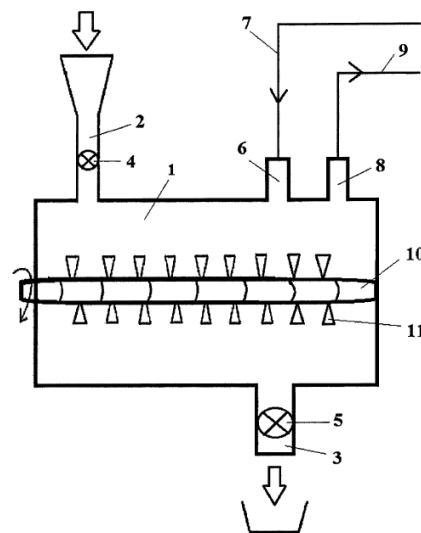


Рисунок 1.5 – Устройство для очистки окалины от масляных загрязнений, где 1 – реактор; 2 – узел для загрузки окалины; 3 – узел для выгрузки окалины; 4,5 – затвор; 6,8 – патрубок; 7,9 – магистраль; 10 – вал; 11 – лопасти

Замасленная окалина из накопительного бункера через узел 2 загрузки при открытом положении затвора 4 поступает в реактор 1, куда через патрубок 6 поступают высокотемпературные газы, подаваемые по магистрали 7. С помощью вала 10, снабженного лопастями 11, осуществляется перемещение окалины от входного концевого участка корпуса реактора 1 к его выходному конечному участку и её нагрев. Температура нагрева окалины составляет 400-450°C. В

процессе нагрева окалины лопасти 11 активно перемешивают её. В результате нагрева происходит сушка и интенсивное испарение масла из окалины. Охладившиеся газы и пары масла через патрубок 8 отводятся из реактора 1 в магистраль 9. Очищенная окалина в качестве компонента шихтового материала поступает на процесс производства агломерата [116].

Многие способы различных авторов имеют похожие подготовительные операции для дальнейшей термической обработки. Такими операциями являются: выгрузка отходов из места хранения, предварительное обезвоживание, промывку подогретым моющим раствором, сушка нагретым воздухом с температурой выше температуры кипения моющего раствора. Различаются известные способы в основном по таким параметрам как концентрация дополнительного компонента для очистки от масла; принцип действия установки для проведения лабораторных испытаний; рабочая температура [117,118].

Недостатком является в некоторых случаях и сложность, и дороговизна аппаратного оформления. Наличие воды в замасленной окалине в отвалах требует дополнительных затрат топлива, либо при сушке, либо при прямой переработке.

Термическая обработка может являться не только самостоятельным способом переработки замасленной окалины, но и быть промежуточным элементом в составе с другими методами, например при подготовке компонентов для окускования.

Таким образом, термическая обработка замасленной окалины имеет ряд существенных недостатков. А именно, использование большого количества топлива, для выпаривания (или сжигания) масла и воды из замасленной окалины, а также сложное и дорогое технологическое оборудование. Процессы занимают длительное время и поэтому применение целесообразно только в лабораторных условиях. Многие из известных способов обеспечивают степень утилизации масла из окалины не более 40%.

После предварительного удаления масла из окалины химической или термической обработкой следует процесс окускования, который подразделяется на брикетирование и агломерацию.

1.4 Окускование замасленной окалины

1.4.1 Брикетирование

Брикетирование является одним из популярных способов переработки железосодержащих отходов [119-122]. Окалиноуглеродный брикет, как перспективный вид шихтового материала, производится методом холодного брикетирования. Количество железосодержащего материала, вводимого в брикет, зависит от типа отходов и может составлять до 90 % массы брикета. Углеродсодержащее вещество вводится в количестве, необходимом для полного восстановления железа. Производственный опыт ряда российских и зарубежных металлургических предприятий показывает, что брикетирование мелкодисперсных материалов в металлургии является наиболее универсальным способом переработки, который позволяет использовать в качестве железосодержащего компонента такие мелкодисперсные отходы, как пыль и шламы фильтров газоочистки электрошлакоплавильного цеха, а также сухую и замасленную окалину [123-128].

В разные годы совершенствованием технологии переработки и утилизации замасленной окалины с применением брикетирования занимались Агеев Е.Е., Лемякин В.П., Грицишин А.М., Юдин Ю.Н. В различных разработках отличия могут содержаться в составе углеродсодержащих и связующих материалов, разная температура сушки, а также массовая доля компонентов.

Из общих технологических решений следует выделить состав брикетов:

- железосодержащие отходы металлургического производства, содержащие оксиды железа, а именно, прокатная окалина, замасленная окалина (содержание в брикете 65-75%);
- углеродсодержащие материалы (содержание в брикете 15-22%);
- связующий материал (содержание в брикете 5-8%);
- отвердитель (содержание в брикете 5-8%).

Каждое последующее нововведение устраняет недостатки технологических решений предыдущего автора. Например, Грицишин А.М. использовал как прототип патент Агеева Е.Е. «Способ подготовки замасленных шихтовых материалов в виде брикетов к плавке», который имел существенный недостаток [129,130]. Смешивание предварительно подготовленных железосодержащих отходов с углеродсодержащим и связующим материалами и последующей обработкой полученной смеси водным раствором жидкого стекла (Na_2O , $n\text{SiO}_2$) не обеспечивает получение прочных брикетов, поскольку водный раствор жидкого стекла, обеспечивающий сухую прочность брикета, не имеет физико-химического взаимодействия с масляной плёнкой. Предварительная обработка замасленной окалины 10-20% раствором каустической соды (NaOH) является дорогостоящим и опасным с точки зрения техники безопасности для человека веществом. Поэтому Грицишин А.М. предложил следующий способ утилизации замасленной окалины брикетированием [131].

Исходными компонентами для изготовления брикета являются:

1. Окалина очищенная и замасленная.
2. Углеродсодержащие материалы в качестве восстановителя, такие как коксовая пыль и др.
3. Связующий материал, в качестве которого используют смесь следующих компонентов:
 - керамзит марки 500 или 600, измельченный до фракции -0,4 мм, в количестве 70-80 % от общей массы связующего материала;
 - карбонат щелочного металла, например кальцинированная сода (Na_2CO_3), в количестве 18-25 % от общей массы связующего материала;
 - гидрокарбонат щелочного металла, например пищевая сода (NaHCO_3), в количестве 3-12 % от общей массы связующего материала.
4. Отвердитель, необходимый для формования брикета и повышения прочности брикетов при низких температурах. В качестве отвердителя используют смесь следующих компонентов:

- жидкое стекло плотностью 1450-1550 кг/м³ в количестве 82-94 % от общей массы отвердителя.
- кремнефтористый натрий в количестве 2-6 % от общей массы отвердителя.
- наполнитель, в качестве которого используют кислый пылевидный минерал, например циклонную керамзитовую пыль в количестве 4-12 % от общей массы отвердителя.

До начала изготовления брикета окалину подготавливают, при этом обычную окалину измельчают до фракции не более 0,63 мм. Замасленную окалину смешивают с силикатно-известковой суспензией, состоящей из извести, гашеной 2-3-кратным количеством щелочного водного раствора жидкого стекла плотностью 1100-1150 кг/м³, после чего сушат и одновременно гранулируют (перемешиванием) при температуре 200 - 250°C. Углеродсодержащие материалы измельчают до фракции -0,63 мм, связующий материал измельчают до фракции - 0,4 мм, окалину измельчают до фракции -0,63 мм, после чего измельчённые смеси и раствор отвердителя смешивают, а полученную смесь обрабатывают под прессом и сушат при температуре 150°C. Полученные брикеты загружают в доменную печь в составе шихтовых материалов. Похожими исследованиями занимались С. Н. Сироткин, В. А. Андреев, Н. Н. Хухарева, В. К. Кузнецов, А. И. Ш. Салех, И. Л. Гоник, В. П. Лемякин, И. Ш. Хуснутдинов, Р. Т. Асылгареев, А. З. Шангараева [128, 130, 132 - 135].

На рисунке 1.6 изображена общая схема технологического процесса утилизации замасленной окалины брикетированием.

Известны научные результаты, полученные авторами Григорьев Е.В., Капелюшин Ю.Е., в которых представлены технологии брикетирования замасленной окалины при помощи комбинированного механизма упрочнения брикетов. Данный механизм включает в себя: адсорбцию масляной фазы, формирование связующего каркаса, создание жёсткой зернистой структуры.

Разработанные составы обеспечивают получение брикетов с разрушающей нагрузкой (0,9-1,1 МПа) [133, 134].

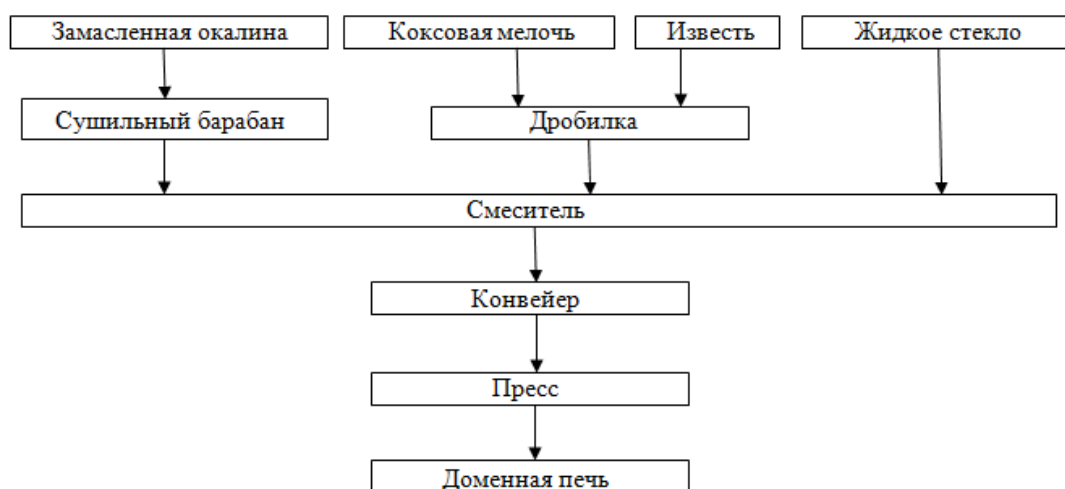


Рисунок 1.6 – Общая схема технологического процесса утилизации замасленной окалины брикетированием

Следует подвести итог, что брикетирование замасленной окалины имеет ряд существенных недостатков. А именно, использование большого количества дополнительных материалов и связующих, использование сложного оборудования и ограниченное использование брикетов в реальном производстве. Процессы достаточно трудоёмкие, что связано с их многооперационностью. Горячая прочность брикетов недостаточно высокая, поэтому повышается вероятность их разрушения в доменной печи.

Самым распространённым способом окускования обезмасленной окалины на данный момент является агломерационный процесс.

1.4.2 Агломерация

Мелкая замасленная окалина не используется в процессе агломерации без предварительной подготовки из-за того, что неполное сгорание масла приводит к налипанию сажи на лопадки роторов эксгаустеров агломерационных машин, что

приводит к их поломке. По этой причине необходимо сначала провести предварительное обезмасливание окалины. Такие исследования проводили, в частности, в условиях ПАО «ММК» с целью использования промасленной окалины прокатных цехов в агломерационном производстве.

После лабораторных и промышленных исследований был подобран наиболее подходящий для смешивания с окалиной материал – немагнитный продукт крупностью менее 10 мм, получаемый при шлакопереработке, улучшающий сыпучесть образующейся смеси. Кроме того, немагнитный продукт содержал 23–25% железа, в то время как окалина содержала 72 % железа. Для смешивания этих материалов использовали незагруженные мощности вакуумнофильтрационной установки (ВФУ) рудообогатительной фабрики «ММК». После нескольких опытов на ВФУ в сушильном барабане был получен пригодный для агломерации материал, содержащий 50,8% железа. Данная технология не получила широкого распространения и не зарекомендовала себя на использование в течение длительного времени, так как степень удаления масла после сушки была недостаточно высокая [66].

Известны опыты использования не обработанной замасленной окалины в агломерационном процессе. Данными разработками занимались такие учёные, как В.И. Ростовский, В.П. Якубовский, Гуркин М.А., Логинов В.Н., Готовцев А.А. Эксперименты были проведены в лабораторных условиях с использованием окалины, содержащей не более 0,5% масла. При попытке использования окалины с повышенным содержанием масел в количестве 4% в газоотводах скапливалось масло выше предельно допустимого количества, что может привести к неконтролируемой реакции. Содержание в аглошихте замасленной окалины составляло 5,2%; 7,5%; 9,8% [136].

Состав исследованной аглошихты с не обработанной замасленной окалиной представлен в таблице 1.2, результаты спеканий представлены в таблице 1.3.

Результаты исследования свидетельствуют о том, что за счёт содержания замасленной окалины в аглошихте в количестве до 7,5 % увеличивается

производительность аглоустановки в основном за счёт увеличения выхода годного агломерата фракции (+10 мм).

Таблица 1.2 – Состав аглошихты с замасленной окалиной, не более 0,5% масла

Компонент	Содержание в аглошихте, %
Железная аглоруда	10,1
Марганцевая аглоруда	5,8
Железорудный концентрат	50,9
Колошниковая пыль	6,8
Коксовая мелочь	3,7
Известняк	10,7
Известь	4,5
Замасленная окалина	5,2; 7,5; 9,8

Увеличение содержания замасленной окалины свыше 7,5 % приводит к ухудшению газопроницаемости слоя, снижению производительности аглоустановки.

Таблица 1.3 – Результаты спеканий с замасленной окалиной, не более 0,5% масла

Показатели	Агломерация замасленной окалины, № опыта		
	Опыт №1	Опыт №2	Опыт №3
Содержание в аглошихте замасленной окалины, %	5,2	7,5	9,8
Удельная производительность, т/м ² ·ч	1,838	1,912	1,762
Линейная скорость спекания, мм/мин	24,4	24,6	22,3
Выход агломерата (+10 мм), %	73,6	75,6	70,4
Расход воздуха на спекание, м ³ /мин	0,93	0,98	0,89

Все вышеописанные методы подразумевают предварительное обезмасливание окалины, что несёт за собой ряд недостатков, дублирующих недостатки при использовании химических реактивов и термической обработки. Отдельно следует упомянуть способ загрузки окускованной замасленной окалины в доменную печь без предварительного обезмасливания.

1.4.3 Упаковка в металлический контейнер

Для загрузки замасленной окалины в доменную печь вместо мало прочных брикетов, с применением замасленной окалины, можно использовать металлическую упаковку в виде контейнера, плавящуюся при температуре не менее 1500 °С [137]. Данный способ исключает предварительное обезмасливание, что вносит в доменную печь дополнительный источник топлива. Согласно патенту [137] контейнеры, наполненные замасленной окалиной, загружают в доменную печь с конусным загрузочным устройством в количестве 0,5 скипа через каждые 2,5 - 3 ч, чередуя его с подачей двух скипов кокса. Расход замасленной окалины может достигать до 100 кг/т чугуна. Предполагается, что, органические соединения, которые присутствуют в окалине утилизируются в доменной печи вместе с контейнером и окалиной. Данный способ имеет преимущество перед теми, которые подразумевают предварительное обезмасливание и дальнейшее брикетирование или агломерацию, так как устраняет недостатки, связанные с дополнительным оборудованием; временем подготовки; дополнительным хранением и утилизацией извлечённых органических соединений; очищением загрязнённой воды.

Данный способ не является распространённым, так как разработка [137] не была изучена всесторонне. В том числе:

1. Не описан способ фиксации окалины внутри контейнера. В случае отсутствия крышки окалина будет покидать контейнер во время его транспортировки, загрузки, а также движения внутри печи. В случае наличия герметично закрытой крышки не будет выхода паров воды и масла в процессе нагрева, что приведёт к взрывообразованию при нагреве металлического контейнера. В связи с этим целесообразно выявить оптимальный диаметр технологического отверстия и оценить его влияние на прочностные характеристики контейнера.

2. Не уточнён размер металлического контейнера. В доменную печь не рекомендуется загружать материал фракцией более 90 мм. При этом уменьшение

размеров контейнера будет снижать экономическую эффективность предлагаемой разработки.

3. Не исследовано поведение масла внутри доменной печи. Какое его количество будет использоваться в качестве восстановителей, а какое покинет печь в составе газовой фазы. Кроме того, масло может циркулировать в верхней части печи, не покидая доменную печь и не используя шихтой. В связи с этим целесообразно разработать рациональные режимы загрузки замасленной окалины в колошниковое пространство печи, обеспечивающее минимальный выход масла с газовым потоком из печи.

Для решения задачи утилизации и переработки замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, целесообразно провести ряд исследований:

1. Предложить методику отбора проб для исключения разнородности содержимого металлического контейнера;
2. Уточнить вид контейнера по форме, размеру, объёму, способу фиксации окалины внутри контейнера при обеспечении отсутствия взрывообразования;
3. Оценить прочность металлического контейнера холодную и после восстановления во избежание полной деформации металлического контейнера с выдавливанием масла;
4. Исследовать физико-механические, теплофизические и физико-химические свойства замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер;
5. Разработать режимы загрузки замасленной окалины в доменные печи для её утилизации;
6. Определить количество и состав веществ, переходящих в парогазовую фазу при испарении масла из замасленной окалины;
7. Оценить влияние замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, на работу доменной печи на состав колошниковой пыли, доменных шламов и шламовой воды;
8. Провести промышленные испытания.

1.5 Выводы по главе 1. Постановка цели и задач исследования

Проведенный литературно-патентный обзор по существующим способам утилизации замасленной окалины показал целесообразность исследования и выявления составляющих теории и технологии переработки замасленной окалины загрузкой ее в металлическом контейнере в доменную печь без предварительного обезмасливания по следующим причинам:

1. Утилизация замасленной окалины вызывает большие трудности, особенно мелкодисперсной крупностью частиц до 0,1 мм из вторичных отстойников. Трудность переработки заключается в том, что масло, количество которого может достигать 30%, химически связано с поверхностью окалины. Основная причина, по которой не рекомендуется использовать замасленную окалину с содержанием масла более 0,5% в агломерационном процессе - неполное сгорание масла, которое приводит к налипанию сажи на лопатки роторов эксгаустеров агломерационных машин, что сопровождается их поломкой.

2. Для утилизации замасленной окалины проведены много исследований путём лабораторных и промышленных экспериментов. Большинство из них направлены на предварительное обезмасливание окалины термической или химической обработкой известными способами, которые обладают теми или иными, иногда весьма существенными недостатками, которые препятствуют их эффективному применению по назначению.

3. Загрузка замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, в доменную печь позволит использовать масло в качестве восстановителя для уменьшения удельного расхода кокса.

Цель настоящей работы научно-технологическое обоснование применения замасленной окалины в качестве компонента шихты доменной печи, обеспечивающей уменьшение выбросов в окружающую среду загрязняющих отходов нефтепродуктов.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

1. Исследовать физико-механические, теплофизические и физико-химические свойства замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер.

2. Установить горизонт по высоте доменной печи, при котором замасленная окалина достигает температуру начала испарения масла и температуру равновесия замасленной окалины и железорудного сырья при совместном движении от колошника до горна.

3. Оценить степень окисления паров масла замасленной окалины внутри металлического контейнера, степень деструкции масла на слое железорудного сырья при нагреве, и распределение остатков масла между различными видами отходов газоочистки доменного производства: пылью, шламом и шламовой водой.

4. Разработать рациональный режим загрузки замасленной окалины в доменные печи и провести промышленный эксперимент по ее загрузке в колошниковое пространство доменной печи.

Глава 2 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАМАСЛЕННОЙ ОКАЛИНЫ, УПАКОВАННОЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ КОНТЕЙНЕР

2.1 Разработка параметров упаковки замасленной окалины в металлический контейнер

Образцы замасленной окалины отобрали из вторичных горизонтальных отстойников металлургического предприятия, куда она поступает из листопрокатных цехов.

Общая масса образующихся отходов в виде мелкодисперсной замасленной окалины крупностью до 100 микрон с содержанием масла в количестве до 30% может составлять более 3000 т/месяц, или более 100 тонн в сутки на одном металлургическом предприятии. Для обеспечения эффективной логистики целесообразно осуществлять забор замасленной окалины из вторичных горизонтальных отстойников с последующей транспортировкой её на площадки загрузки в контейнерную упаковку. Однако во вторичных горизонтальных отстойниках замасленная окалина находится в неоднородном по степени увлажнения состоянии, начиная от консистенции жидкотекучей массы и вплоть до консистенции подсохших кусков, поддающихся механическому дроблению. В связи с этим, применение такого способа отбора неизбежно сопровождается фасовкой окалины различной консистенции при наполнении ею контейнеров.

В часть металлических контейнеров может поступать более жидкая окалина с высоким содержанием воды, масла и соответственно меньшим содержанием железа, в другую часть металлических контейнеров – менее жидкоподвижная (тестообразная) замасленная окалина с меньшим содержанием воды, масла и большим содержанием железа. Для исключения разнородности по составу металлических контейнеров необходимо обеспечить на участке упаковки стадию

«усреднения», или фильтрации воды и масла в нижележащие слои и стекание ее с краев штабеля.

Альтернативным местом отбора проб замасленной окалины могут являться существующие карты ВФУ. Данный способ обеспечит выравнивание состава замасленной окалины и исключит нежелательный вывоз масла за территорию металлургического предприятия. В этом случае необходима повторная погрузка окалины в автотранспорт для перемещения ее на площадку упаковки.

В исследуемых образцах произвели оценку влажности замасленной окалины и скорости испарения влаги из неё. Для определения содержания гигроскопической влаги в составе замасленной окалины проводили выдержку образца массой 10 г в фарфоровом тигле при температуре 105 °С в сушильном шкафу до прекращения изменений массы. Среднее содержание определенной таким образом гигроскопической влаги в отобранных пробах окалины составило от 10,0 % до 20,0 %.

Для оценки скорости испарения влаги из замасленной окалины в лабораторных условиях сформировали штабель высотой 20 см. и объемом 7 л (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Штабель для оценки скорости испарения влаги из замасленной окалины в лабораторных условиях

Замасленная окалина на момент формирования штабеля имела консистенцию густой жидкости. Через 1 месяц изменение массы замасленной окалины в результате естественной сушки в лаборатории прекратилось. Отобранная проба содержала от 0,5 % до 1,0 % влаги (рисунок 2.2). Замасленная окалина из штабеля на момент окончания опыта имела кусковую консистенцию. При механическом измельчении лопаткой куски легко разрушались, не прилипая к лопатке.



Рисунок 2.2 – Замасленная окалина после естественной сушки

Содержание масла, не связанного химически с поверхностью частиц окалины, определили экстракцией органическим растворителем. Навеску замасленной окалины массой 100 г экстрагировали 3 x 100 мл диэтилового эфира ($t_{\text{кип}} = 34,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$) с последующей вакуумной фильтрацией полученных экстрактов на бумажном фильтре. Объединённые фильтраты упаривали на водяной бане с последовательным добавлением нескольких свежих порций сухого эфира для удаления следов воды, затем взвешивали на аналитических весах сконцентрированное масло. Твёрдую часть пробы с фильтра сушили в сушильном шкафу от остатков растворителя и воды при температуре $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа и направляли далее на определение химического и минералогического состава. Содержание свободного масла в окалине, определенное по приведенной методике,

составило от 10,0 % до 20,0 %. Данное масло содержало 0,6% серы, согласно исследованию, проведенному на рентгенофлуоресцентном анализаторе серы в нефтепродуктах Спектроскан-S в соответствии с методикой, описанной в ГОСТ Р 51947-2002.

Химический состав замасленной окалины определили на рентгеновском энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT_X (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Рентгеновский энергодисперсионный спектрометр ARL QUANT_X

Массовая доля элементов/оксидов в исследуемых порциях представлена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав минеральной части замасленной окалины

Элемент/оксид	Fe _{общ}	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	S
Массовая доля, %	69,5	1,18	0,95	0,10	0,20	1,14	0,116

Минералогический состав окалины оценили методом рентгенофазового анализа, выполненного на дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 (рисунок 2.4) на $\text{CuK}\alpha$ -излучении со стандартным фильтром $\text{K}\beta$. Непрерывная съемка дифрактограмм (рисунок 2.5) осуществлялась в диапазоне углов $30 \dots 130^\circ$, со скоростью $1^\circ/\text{мин}$ при силе тока - 30 мА, напряжении - 40 кВ.



Рисунок 2.4 – Рентгеновский дифрактометр XRD-7000

По результатам расшифровки дифрактограммы, в окалине надежно идентифицируются две фазы: магнетит (Fe_3O_4) и вюстит (FeO). Магнетит является преобладающим минералом окалины (ориентировочно его содержание составляет около 90 %), вюстита 3-5 %.

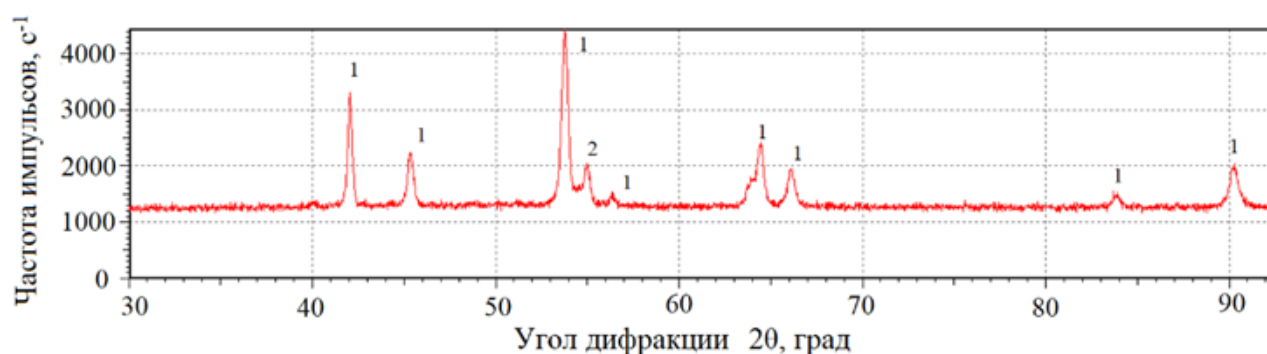


Рисунок 2.5 – Рентгеновская дифрактограмма замасленной окалины, где
1 – Fe_3O_4 , 2 – FeO

Исследуемые образцы замасленной окалины упаковали в металлический контейнер и закатали упаковку с применением специального закаточного оборудования (рисунок 2.6). Исходя из практики загрузки доменной печи с использованием в шихте материала крупностью более 80 мм [138-141], целесообразно обеспечить размер контейнерной упаковки, в которую фасуется замасленная окалина, на уровне не более 85-90 мм. Такому классу крупности соответствует контейнерная упаковка размерами 85x83,4 мм.

Для выхода паров воды и масла в процессе нагрева в металлическом контейнере предусмотрено технологическое отверстие для предотвращения взрывообразования при нагреве металлического контейнера (рисунок 2.7).



Рисунок 2.6 – Установка для закатки контейнерной упаковки с замасленной окалиной



Рисунок 2.7 – Контейнерная упаковка размерами 85x83,4 мм с технологическим отверстием

Величина потерь замасленной окалины из металлического контейнера через технологические отверстия разных диаметров при длительном стоянии металлического контейнера в перевернутом состоянии приведена в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Величина потерь содержимого металлического контейнера в зависимости от диаметра технологического отверстия

Материал	Величина потерь содержимого металлического контейнера (%) в зависимости от диаметра технологического отверстия, мм			
	4	6	8	10
Вода	1	4	7	10
Масло	0	0	0	0,5

Из анализа результатов таблицы 2.2 следует, что технологическое отверстие до 10 мм обеспечивает сохранение масла в полном объеме внутри металлического контейнера. Минимальную потерю воды обеспечивает технологическое отверстие диаметром 4 мм. Такой диаметр обеспечивает потерю влаги из контейнера на уровне 1 %. В связи с чем в металлическом контейнере целесообразно предусмотреть технологическое отверстие диаметром 4 мм.

Такой вид упаковки должен обеспечить преимущества по сравнению с брикетами, обладающими недостаточно высокой горячей прочностью. Но, состав шихты доменных печей на сегодняшний день преимущественно состоит из агломерата и окатышей, в связи с чем, целесообразна оценка прочностных характеристик контейнера с замасленной окалиной в сравнении с используемыми компонентами шихты. Особый интерес вызывает поведение контейнера на горизонте 2-6 м от уровня засыпи – определяющей по газодинамике зоне [142,143]. Наличие фракции 0-5 мм в агломерате, разбухание и разрушение окатышей при восстановлении в верхних горизонтах печи в условиях нарастающей интенсивности процесса по газодинамике являются основными факторами наличия таких зон [144-145]. Поэтому использование дополнительных добавочных материалов наряду с их основным назначением не должно ухудшать газодинамику процесса в верхней части печи.

2.2 Анализ сопротивления деформации металлического контейнера с замасленной окалиной

Исследовали сопротивление деформации металлического контейнера с замасленной окалиной, агломерата и окатышей Михайловского ГОК.

Для оценки холодной и горячей прочности контейнерной упаковки, наполненной замасленной окалиной, подготовили 25 экспериментальных образцов. Каждый образец представлял собой металлический контейнер из стали 3 объемом 420 см³, наполненный замасленной окалиной. Насыпная плотность

окалины, помещенной в металлический контейнер, составила 2089 кг/м³. Металлические контейнеры закатывали стальной крышкой, в которой проделано технологическое отверстие диаметром 4 мм.

Крупность исследуемых агломерата и Михайловских окатышей составляла 10-12 мм. Химический состав агломерата и окатышей, используемых для проведения эксперимента, приведен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Химический состав агломерата и окатышей

Вид материала	Fe	S	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P	Zn	Cr	MnO
Агломерат	56,3	0,025	7,2	9,98	1,6	1,44	0,18	0,022	0,014	0,009	0,172
Михайловские окатыши	63,2	0,006	8,48	0,5	0,34	0,18	-	0,011	-	-	-

Испытания материалов на прочность на сжатие проводили с использованием универсальной испытательной машины ИР 5082-100 (рисунок 2.8), прикладывая нарастающую нагрузку до 10 т при скорости хода траверсы 15 мм/мин.



Рисунок 2.8 – Универсальная испытательная машина ИР 5082-100

Металлические контейнеры с замасленной окалиной размещали для испытания как вертикально, так и горизонтально, моделируя тем самым различные направления приложения нагрузки в доменной печи.

Для обеспечения усреднения все испытания с металлическими контейнерами проводили в двух повторениях, с окатышами и агломератом – в 10 повторениях.

2.2.1 Холодная прочность

Металлический контейнер, расположенный вертикально, выдерживает давление в среднем до 3923 кПа (рисунок 2.9), после чего нарушается целостность его структуры и происходит разрыв.



Рисунок 2.9 –Металлический контейнер, расположенный вертикально, выдерживает давление в среднем до 3923 кПа - холодная прочность

Максимальные давления, которые выдерживают агломерат и окатыши в исходном состоянии, составляют в среднем 18950 кПа и 57904 кПа соответственно.

Результаты испытаний агломерата, окатышей и замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, в исходном состоянии приведены в таблице 2.4.

Согласно полученным результатам, наименьшую прочность в исходном состоянии имеет металлический контейнер с замасленной окалиной,

воспринимающий нагрузку горизонтально. При достижении давления в среднем 986 кПа содержимое металлического контейнера начинает выдавливаться через технологическое отверстие. По достижении давления в среднем 1339 кПа нарушается целостность металлического контейнера, а выход материала наружу к этому времени составляет 36,0 % (мас.).

Таблица 2.4 – Прочностные характеристики агломерата, окатышей и замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, в исходном состоянии

Вид материала	Прочность материала, кПа	Характер нарушения целостности
Агломерат	18950	Появление трещин с раскалыванием материала на несколько кусков
Окатыши	57904	
Металлический контейнер с замасленной окалиной в вертикальном положении	3923	Разрыв металлического контейнера с интенсивным выдавливанием замасленной окалины
Металлический контейнер с замасленной окалиной в горизонтальном положении	986	Начало выдавливания масла из технологического отверстия
	1339	Выдавливание масла 36 % (мас.) из технологического отверстия и дополнительного отверстия в месте разрыва
	17632	Полная деформация металлического контейнера с выдавливанием более 95 % (мас.) масла

Оценили максимальное статическое давление столба шихтовых материалов в верхней части доменной печи, оказываемое на нижележащий слой, массой материалов, соответствующей одной подачи и равной 48,3 т, ссыпающейся с большого конуса в колошниковое пространство печи. При диаметре колошника 6,64 м и средней насыпной плотности шихты 1,19 т/м³ давление в нижней части слоя, сформированного на колошнике в результате выгрузки на него одной подачи, составит 14,0 кПа. Расчет произвели без учета подъемной силы газового потока,

внутренних и внешних сил трения материалов, которые дополнительно компенсируют 90-95 % оказываемого статистического давления, полученного в расчетах. Таким образом, после выгрузки на колошник, металлический контейнер с замасленной окалиной, хотя и имеет прочность на сжатие существенно меньше, чем у агломерата или окатышей, способен воспринимать статическую нагрузку, соответствующую массе одной подачи, без выдавливания из него материала. Предельная нагрузка металлической упаковки с замасленной окалиной превышает в 70 раз нагрузку, которую испытывает в доменной печи порция шихты при размещении на ней материалов соответствующей одной подачи.

Дальнейшее движение металлического контейнера совместно с шихтовыми материалами в доменной печи будет сопровождаться их нагревом и восстановлением оксидов железа в связи, с чем целесообразно оценить прочностные характеристики металлической упаковки с замасленной окалиной в «горячем состоянии» и сравнить с результатами аналогичных испытаний железорудного сырья.

2.2.2 Прочность после восстановления при температурах 700 °С

Образцы перед испытанием на прочность на сжатие восстанавливали в среде водорода. Для этого металлический контейнер с замасленной окалиной, имеющий технологическое отверстие 4 мм для выхода паров воды и масла, помещали в цилиндрический реактор объемом 15 дм³, оборудованный системой подвода и отвода газов, герметично закрывали реактор крышкой с асбестовой прокладкой и осуществляли нагрев до заданной температуры в токе аргона (60 л/ч). Исследования проводили на электрической вертикальной печи (рисунок 2.10) с рамой, реакционной камерой и весовой системой, которая включала:

— три отдельных вертикальных нагревательных зоны, обогреваемые 20 карбидкремневыми нагревателями, с отдельным включением, обеспечивающих

равномерный обогрев по окружности и высоте с точностью ± 1 °С в каждой из трех зон;

– реакционный цилиндр внутренним диаметром 125 мм с двойными стенками и фланцами из нержавеющей жаростойкой стали марки AISI 310S (20X23H18) толщиной 8 мм, стойкий к деформации;

– микропроцессорные контроллеры температуры;

– устройство взвешивающее для контроля изменения массы пробы в процессе испытания с точностью $\pm 0,1$ г;

– устройство для определения высоты слоя материала в реальном времени с точностью $\pm 0,1$ мм;

– термопары К-типа для контроля температуры нагрева пробы и газа-восстановителя в диапазоне 0-1200 °С с точностью ± 1 °С;

– шкаф управления печью.



Рисунок 2.10 – Лабораторная печь и шкаф управления

По достижении температуры изотермической выдержки инертный газ заменяли на газ-восстановитель. В качестве газа-восстановителя использовали водород, получаемый при помощи генератора-электролизера марки ГВЧ-36Д

производства НПП «Химэлектроника» и имеющий объемную долю водорода в пересчете на сухой газ, % об. – 99,998.

Испытания проводили при температуре 700 °С. По достижении температуры изотермической выдержки образец выдерживали в восстановительной среде при подаче водорода с расходом 20 л/ч в течение 3 ч. После этого выключали печь и охлаждали материал в токе аргона (60 л/ч) до комнатной температуры. Для сравнения, аналогичные эксперименты провели для агломерата и Михайловских окатышей класса крупности 10-12 мм. Химический состав агломерата и окатышей, используемых для проведения эксперимента, приведен в таблице 2.3.

По результатам химического анализа восстановленных материалов рассчитали абсолютную степень восстановления $R_{абс}$. по формуле 1:

$$R_{абс} = \frac{0,111FeO + 0,430Fe_{МЕТ}}{0,430Fe_{ОБЩ}} \cdot 100, \quad (1)$$

где

FeO – массовая доля монооксида железа в восстановленной пробе;

$Fe_{МЕТ}$ – массовая доля металлического железа в восстановленной пробе;

$Fe_{ОБЩ}$ – массовая доля общего железа в восстановленной пробе;

0,111 – коэффициент для определения количества кислорода, необходимого для окисления FeO в пробе Fe_2O_3 ;

0,430 - коэффициент для определения количества кислорода, необходимого для окисления $Fe_{ОБЩ}$ в пробе Fe_2O_3 .

Результаты восстановления агломерата и окатышей при температуре 700 °С представлены в таблице 2.5. Результаты испытаний агломерата, окатышей и замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, на прочность после восстановления при температуре 700 °С приведены в таблице 2.6 [146].

При испытаниях металлического контейнера с замасленной окалиной, предварительно восстановленного при температуре 700 °С, происходило смятие металлического контейнера, но его целостность при этом не нарушалась, и

закоксованная сухая окалина, находящаяся внутри, постепенно уплотнялась и воспринимала максимальную нагрузку, допускаемую возможностями используемой испытательной машины и составляющую 10 т на один металлический контейнер, что эквивалентно давлению в 17632 кПа.

Таблица 2.5 – Абсолютная степень восстановления агломерата и окатышей в исходном состоянии и после восстановления

Состояние исследуемых материалов	Абсолютная степень восстановления (Rt, %), для различных материалов	
	Агломерат	Окатыши Михайловского ГОК
Исходное (до восстановления)	5,5	0,2
После восстановления при температуре 700 °С на протяжении 3 часов	10,6	12,2

Таблица 2.6 – Прочностные характеристики агломерата, окатышей и замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, после восстановления при температуре 700 °С

Вид материала	Прочность материала (кПа)	Характер нарушения целостности
Агломерат	17703	Появление трещин с раскалыванием материала на несколько кусков
Окатыши	7433	
Металлический контейнер с замасленной окалиной в вертикальном и горизонтальном положении	17632	Уплотнение металлического контейнера до размеров 68х91 мм без выдавливания содержимого и нарушения его целостности

Выхода материала наружу при этом не происходило вплоть до достижения максимального давления. В то же время прочность агломерата и окатышей существенно уменьшалась после восстановления данных материалов при температуре 700 °С. Так, максимальное давление, соответствующее разрушению агломерата и окатышей, составило 17703 кПа и 7433 кПа соответственно [147].

Таким образом, в зоне 2-6 м от уровня засыпи, в которой возможны нарушения схода материалов из-за разупрочнения окатышей, загрузкой агломерата с высоким содержанием фракции 0-5 мм, металлический контейнер с замасленной окалиной не будет ухудшать газодинамику слоя.

В процессе использования замасленной окалины в доменной печи могут возникать трудности, связанные с выходом из печи паров масла. В связи с этим целесообразно проведение исследований тепло-физических свойств замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, для выявления пределов горизонта по высоте доменной печи для начала испарения масла из окалины, температуры равновесия замасленной окалины и железорудного сырья при совместном движении от колошника до горна.

2.3 Теплофизические свойства замасленной окалины

2.3.1 Кажущаяся теплоёмкость замасленной окалины

Для определения тепловых эффектов провели термографическое и термогравиметрическое исследование замасленной окалины на синхронном термоаналитическом приборе STA (Jupiter 449 F3) фирмы «NETZSCH» (рисунок 2.11).



Рисунок 2.11 – Синхронный термоаналитический прибор STA (Jupiter 449 F3)

Исследования проводили в условиях непрерывного нагрева образца массой 74,3 мг до температуры 1450 °C со скоростью 10 °C/мин в среде аргона.

На кривой дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) отмечаются эндотермические и экзотермические эффекты, соответствующие фазовым переходам компонентов замасленной прокатной окалины (рисунок 2.12).

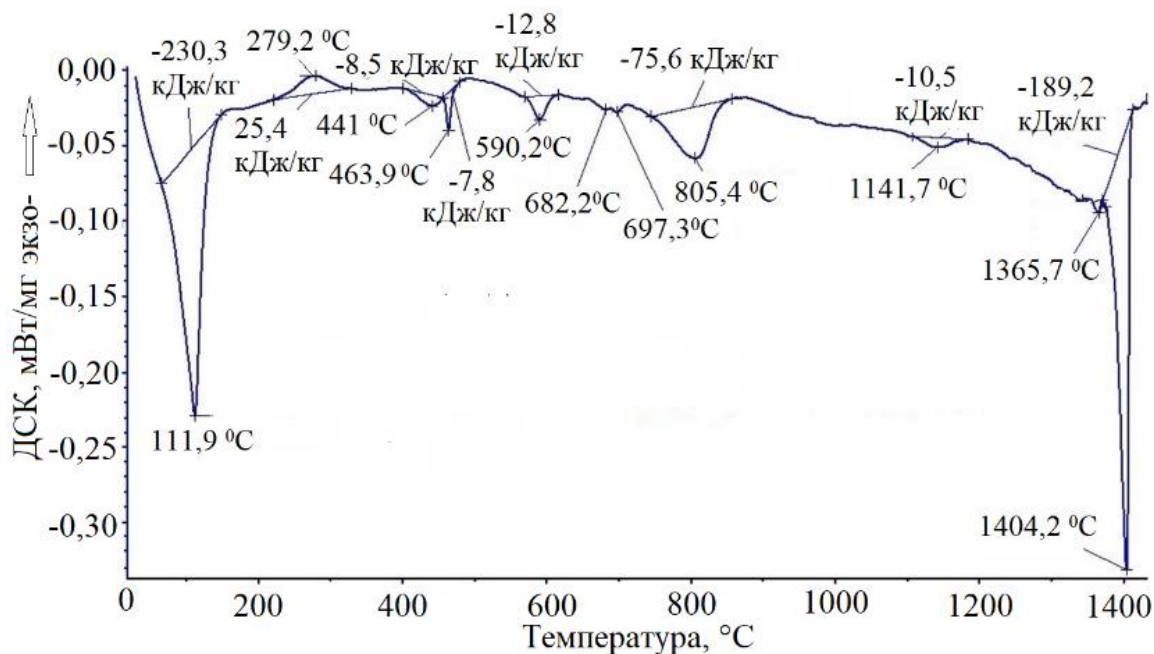


Рисунок 2.12 – Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) замасленной окалины

Согласно рисунку 2.12, наибольшее поглощение тепла происходило в температурных интервалах 65-148 °C (испарение воды) и 1367-1412 °C (плавление вюстита при продолжающемся восстановлении FeO до Fe). В указанных температурных промежутках энтальпия окалины снижалась на 230,3 кДж/кг и 189,2 кДж/кг соответственно. Поглощение тепла за счет испарения масла, протекающего постепенно в интервале температур от 230 °C до 480 °C, полностью скомпенсировано экзотермическим эффектом процессов кристаллизации аморфной фазы, протекающих в том же температурном интервале. Результирующий тепловой эффект в интервале температур от 230 °C до 480 °C являлся слабо экзотермическим и составлял 25,4 кДж/кг.

В точке Кюри магнетита ($590,2^{\circ}\text{C}$) уменьшение энтальпии составило $12,8$ кДж/кг. В интервале температур от 745°C до 857°C энтальпия существенно снижалась на $75,6$ кДж/кг из-за восстановления магнетита до вюстита остаточным углеродом. При локальном восстановлении FeO до металлического железа при температуре $1141,7^{\circ}\text{C}$ уменьшение энтальпии составило $10,5$ кДж/кг. Таким образом, наблюдаются эндотермические эффекты в образце замасленной окалины в температурных интервалах $65\text{--}148^{\circ}\text{C}$ ($230,3$ кДж/кг), $401\text{--}487^{\circ}\text{C}$ ($16,3$ кДж/кг), $570\text{--}616^{\circ}\text{C}$ ($12,8$ кДж/кг), $745\text{--}857^{\circ}\text{C}$ ($75,6$ кДж/кг) и $1367\text{--}1412$ ($189,2$ кДж/кг) $^{\circ}\text{C}$ за счет процессов испарения воды, восстановления и плавления оксидов железа.

В соответствии с термогравиметрическим исследованием (рисунок 2.13) испарение масла происходит в широком температурном интервале от 230°C до 480°C .

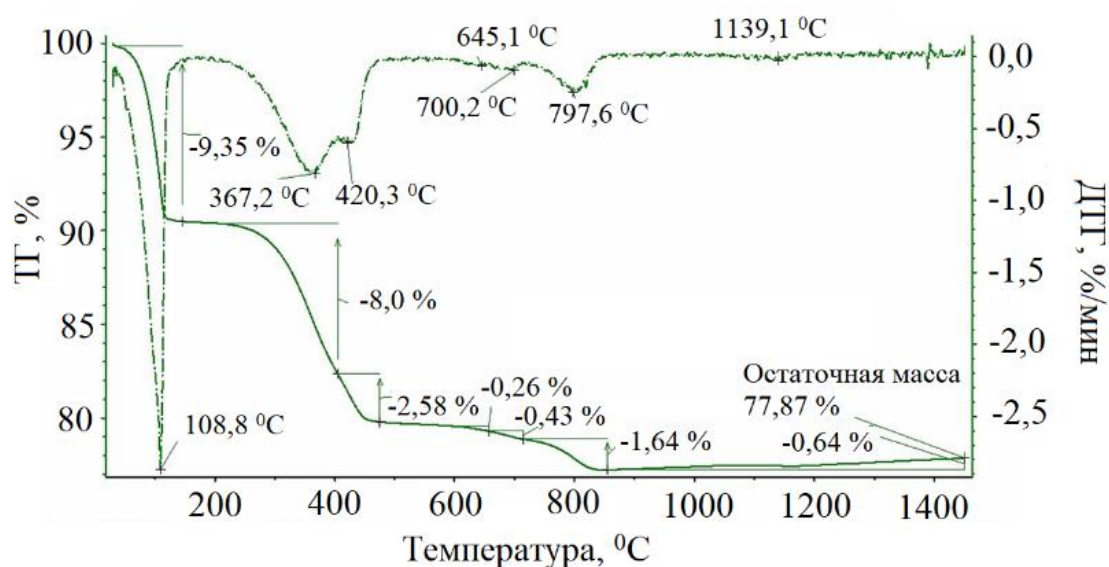


Рисунок 2.13 – Термогравиметрия (ТГ) образца замасленной прокатной окалины, где сплошная линия – интегральная термогравиметрическая кривая (ТГ), прерывистая линия – дифференциальная термогравиметрическая кривая (ДТГ)

При более высоких температурах потери массы, очевидно, связаны с процессами коксования углеводородного остатка ($600\text{--}710^{\circ}\text{C}$) и восстановления оксидов железа образовавшимся твердым углеродом ($710\text{--}850^{\circ}\text{C}$).

В температурном интервале от 230 °С до 480 °С регистрируются два участка, отличающихся по скорости изменения массы. На первом участке, охватывающем температуры от 230 °С до 400 °С с максимумом скорости массопотери при 367,2 °С, суммарная убыль массы составляет 8,0% от массы замасленной окалины, или порядка 80% от массы масла в пробе. Второй участок охватывает температурный интервал от 400 до 480 °С с максимумом скорости массопотери при 420,3 °С и характеризуется убылью массы в размере 2,58%, или около 20% от массы масла.

По термогравиметрии на рисунке 2.13 и справочным данным теплоёмкости воды, масла и железорудного сырья рассчитали базовую теплоёмкость замасленной окалины, используя формулу 2.

$$c_{з.о.} = \frac{c_{в} \cdot n_{в}}{100} + \frac{c_{м} \cdot n_{м}}{100} + c_{ш} \cdot \left(1 - \frac{n_{в} + n_{м}}{100}\right), \quad (2)$$

где

$c_{з.о.}$ — теплоёмкость замасленной окалины, Дж/(кг · °С);

$c_{в}$ — теплоёмкость воды, Дж/(кг · °С);

$c_{м}$ — теплоёмкость масла, Дж/(кг · °С);

$c_{ш}$ — теплоёмкость минералогического состава замасленной окалины в соответствии с п.2.1, Дж;

$n_{в}$ — количество воды в окалине, %;

$n_{м}$ — количество масла в окалине, %.

В соответствии с термогравиметрией замасленной окалины на рисунке 2.13 в исследуемых образцах окалины содержалось 9,35% воды и 10,58% масла.

При температуре 80 °С вода начинает испаряться. В интервале от 80 °С до 100 °С происходит снижение общей теплоёмкости системы «окалина-масло-вода» на 20 %, в связи с испарением воды, обладающей наибольшей теплоёмкостью в данной системе. В интервале от 100 °С до 140 °С снижение общей теплоёмкости системы «окалина-масло-вода» продолжалось ещё на 11 %, но с меньшей интенсивностью, так как начинает повышаться теплоёмкость системы «окалина-

масло». В интервале от 140 °С до 230 °С вода уже отсутствует, но масло ещё не начинает испаряться, поэтому общая теплоёмкость системы «окалина-масло» повышается на 7 %. В интервале температур от 230 °С до 480 °С теплоёмкость замасленной окалины уменьшается на 2 % в связи с испарением масла. В интервале температур от 480 °С до 1300 °С масло в окалине уже отсутствует, поэтому её теплоёмкость равна теплоёмкости железорудного сырья доменной печи.

Известно, что во вторичных горизонтальных отстойниках замасленная окалина находится в неоднородном по степени увлажнения состоянии, начиная от консистенции жидкотекучей массы и вплоть до консистенции подсохших кусков, поддающихся механическому дроблению. Содержание воды и масла может достигать до 30 %, что означает, что теплоёмкость каждого отдельно взятого образца замасленной окалины будет разная [148-150]. Образец, по которому описано изменение теплоёмкости замасленной окалины имел базовую теплоёмкость от 781 до 1100 Дж/(кг · °С) в зависимости от содержания в окалине воды и масла в температурном интервале 65 – 1184 °С.

В соответствии с кривой дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) замасленной окалины, изображённой на рисунке 2.12, определили тепловые эффекты фазовых переходов в образце замасленной окалины и рассчитали кажущуюся теплоёмкость для различных температурных интервалов (таблица 2.7), которая учитывает количество теплоты, необходимое для испарения воды, масла и других фазовых переходов. Учёт тепловых эффектов реакций при тепловой обработке кускового материала можно производить по методу, предложенному проф. Б. И. Китаевым через кажущуюся (эффективную) теплоёмкость $C_{\text{каж}}$ [151]. Кажущаяся теплоёмкость представляет собой алгебраическую сумму теплоёмкости физической и химической, причём при преобладании эндотермических процессов $C_{\text{каж}}$ увеличивается, а при преобладании экзотермических процессов $C_{\text{каж}}$ уменьшается. По формуле 3 рассчитали кажущуюся теплоёмкость для каждого температурного диапазона.

$$C_{\text{каж}} = C_p \pm \frac{\sum q_{\text{хим}}}{G_{\text{ш}} \Delta T}, \quad (3)$$

где:

$C_{\text{каж}}$ – кажущаяся теплоёмкость, Дж/(кг · °С);

C_p – базовая теплоёмкость, Дж/(кг · °С);

$G_{\text{ш}}$ – масса материала, кг;

$q_{\text{хим}}$ – сумма эффектов физико-химических процессов кДж/кг.

ΔT – интервал температур, °С.

Таблица 2.7 – Тепловые эффекты фазовых переходов и кажущаяся теплоёмкость замасленной окалины для различных температурных интервалов

$\Delta T, ^\circ\text{C}$	Базовая теплоёмкость C_p , Дж/(кг · °С)	Тепловой эффект q , кДж/кг	Кажущаяся теплоёмкость ($C_{\text{каж}}$), Дж/(кг · °С)
65 - 148	989	-230,3	3763
221 - 329	781	+25,4	545
401 - 487	790	-16,3	1029
570 - 616	830	-12,8	1108
745 - 847	950	-75,6	1691
1101 - 1184	1100	-10,5	1226

Таким образом, теплоёмкость замасленной окалины до температуры 480 °С существенно зависит от содержания в ней воды и масла. После достижения температуры 230 °С масло начинает испаряться до достижения температуры 480 °С. Кажущаяся теплоёмкость находилась в пределах от 545 до 3763 Дж/(кг · °С). Далее необходимо рассчитать пределы горизонта по высоте доменной печи для начала испарения масла из окалины и температуру равновесия замасленной окалины и железорудного сырья при совместном движении от колошника до горна.

2.3.2 Пределы горизонта по высоте доменной печи для начала испарения масла из окалины и температура равновесия замасленной окалины и железорудного сырья при совместном движении от колошника до горна

Рассчитали пределы горизонта по высоте доменной печи для начала испарения масла из окалины (230 °С) и температуры равновесия замасленной окалины и железорудного сырья при совместном движении от колошника до горна по известной методике Китаева Б.И. [151, 157]. Для этого требуется рассчитать её тепловые коэффициенты: коэффициент теплоотдачи α_v , теплопроводность λ , коэффициент теплопередачи K_v .

Коэффициент теплопередачи K_v рассчитали по формуле 4.

$$K_v = \left(\frac{1}{\alpha_v} + \frac{R^2}{9\lambda} \right)^{-1} \quad (4)$$

где

K_v - Коэффициент теплопередачи, Вт/(м³ · К)

α_v - Коэффициент теплоотдачи, Вт/(м³ · К)

λ - Теплопроводность, Вт/(м·К)

R – Радиус материала, м

Коэффициент теплоотдачи α_v рассчитали по формуле 5.

$$\alpha_v = 186(W_{\Gamma}^{0,9} \cdot \frac{T^{0,3}}{d^{0,75}}) \cdot M \quad (5)$$

где:

α_v - Коэффициент теплоотдачи, Вт/(м³ · К)

W_{Γ} – Скорость газа, м/с

T – средняя температура газов, К

M – коэффициент, зависящий от газопроницаемости шихты

d – диаметр материала, м

Теплопроводность замасленной окалины (λ) с присутствием значительного количества воды, увеличивающей теплопроводность материала при температуре 0–200 °С, определили путём сопоставления результатов теоретического расчета с экспериментальными данными по нагреву контейнерной упаковки, наполненной замасленной окалиной, с фиксацией температуры по оси симметрии и в периферийных слоях контейнера. Для интервала температур свыше 600 °С приняли величину 0,5 - 0,7 Вт/(м · °С), ориентируясь на аналогичные материалы крупностью 0,084 мм из справочника доменщика [153].

Нагрев замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, осуществляли в муфельной печи (рисунок 2.14) со скоростью 4 °С/мин. В металлическом контейнере закрепили две термопары: первая – в осевой зоне, вторая – на периферии (рисунок 2.15).

Полученные экспериментальные результаты представлены на рисунке 2.16. На рисунке 2.17 совмещены результаты экспериментального нагрева металлического контейнера с замасленной окалиной в печи до температуры 200 °С и результаты теоретического расчета.



Рисунок 2.14 – Муфельная печь



Рисунок 2.15 – Металлический контейнер с термопарами

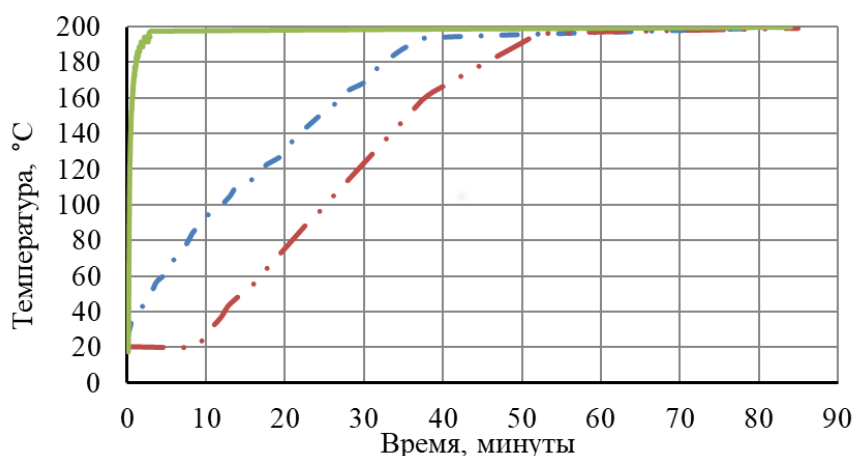


Рисунок 2.16 – Изменение температуры в разных зонах металлического контейнера и в печи с течением времени, где (— · —) – температура на периферии металлического контейнера; (— · · —) – температура в осевой зоне металлического контейнера; (—) – температура в печи

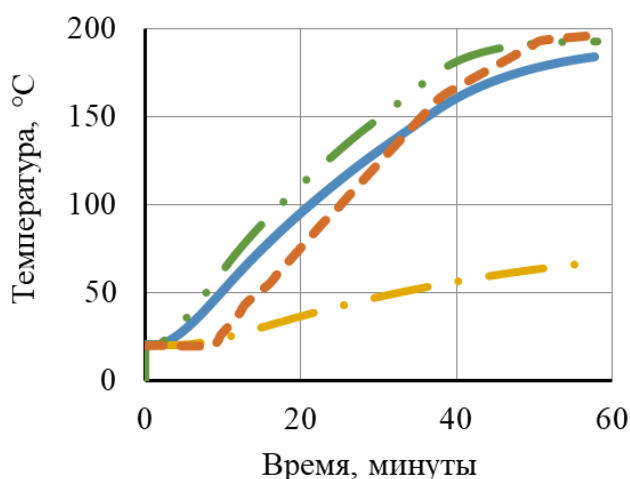


Рисунок 2.17 – Изменение температуры в осевой зоне металлического контейнера с течением времени, где (—) – теоретический расчет, $9 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$; (— · —) – теоретический расчет, $2 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$; (· · —) – теоретический расчет, $16 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$; (— · —) – экспериментальные данные

Сравнение теоретических траекторий нагрева замасленной окалины при различных теплопроводностях 2,9,16 $\text{Вт}/(\text{м} \cdot ^\circ\text{C})$ и экспериментальной кривой нагрева замасленной окалины позволило определить среднюю величину

теплопроводности на участке 0-200 °С, которая составляет 8-10 Вт/(м · °С), как наиболее приближённую к экспериментальному графику [154].

Произвели расчёт α_V для железорудного сырья и замасленной окалины, после чего сравнили полученные результаты (таблица 2.8).

Расчёт для железорудного сырья:

$$W_2 - 1,0 \text{ м/с}$$

$$T - 873 \text{ К}$$

$$M - 0,2$$

$$d - 0,017 \text{ м}$$

$$\alpha_V = 186 \left(1,0_{\Gamma}^{0,9} \cdot \frac{873^{0,3}}{0,017^{0,75}} \right) \cdot 0,2 = 6026$$

Расчёт для замасленной окалины:

$$W_2 - 1,0 \text{ м/с}$$

$$T - 873 \text{ К}$$

$$M - 0,2$$

$$d - 0,085 \text{ м}$$

$$\alpha_V = 186 \left(1,0_{\Gamma}^{0,9} \cdot \frac{873^{0,3}}{0,085^{0,75}} \right) \cdot 0,2 = 1802$$

Таблица 2.8 – Коэффициент α_V для железорудного сырья и замасленной окалины

Т, К	273	473	873	1073	1273	1473
Замасленная окалина, α_V , Вт/(м ³ · К)	1272	1499	1802	1917	2018	2108
ЖРС, α_V , Вт/(м ³ · К)	4052	5014	6026	6410	6748	7050

Произвели расчёт k_V для железорудного сырья и замасленной окалины, после чего сравнили полученные результаты (таблица 2.9).

Расчёт K_V для железорудного сырья:

$$\alpha_V - 6026 \text{ Вт}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$$

$$\lambda - 3,5 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$$

$$T - 873 \text{ К}$$

$$R - 0,0075 \text{ м}$$

$$K_V = \left(\frac{1}{6026} + \frac{0,0075^2}{9 \cdot 3,5} \right)^{-1} = 5944$$

Расчёт K_V для замасленной окалины:

$$\alpha_V - 1802 \text{ Вт}/(\text{м}^3 \cdot \text{К})$$

$$\lambda - (0,5 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К}))$$

$$T - 873 \text{ К}$$

$$R - 0,0425 \text{ м}$$

$$K_V = \left(\frac{1}{1802} + \frac{0,0425^2}{9 \cdot 0,5} \right)^{-1} = 1046$$

Таблица 2.9 – Коэффициент K_V для железорудного сырья и замасленной окалины

Т, К	273	473	873	1073	1273	1473
Замасленная окалина K_V , Вт/(м ³ · К)	1236	936	1046	1083	1115	1142
ЖРС, K_V , Вт/(м ³ · К)	4211	4957	5944	6318	6645	6937

Таким образом, в температурном интервале до 200 °С средняя теплопроводность замасленной окалины превышает среднюю теплопроводность железорудного сырья в 1,5 раза, так как в окалине присутствуют вода и масло, которые увеличивают теплопроводность мелкодисперсного сыпучего материала (таблица 2.10).

Таблица 2.10 - Теплофизические показатели замасленной окалины и железорудного сырья

Параметры	Замасленная окалина		ЖРС	
	до 200 °С	выше 600 °С	до 200 °С	выше 600 °С
Коэффициент, Вт/(м ³ · К):				
теплоотдачи (α_v)	1272-1499	1802-2108	4252-5014	6026-7050
теплопередачи (K_v)	936-1236	1046-1142	4211-4957	5944-6937
Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	8-10	0,5-0,7	5-6	2-3,5

После 600 °С средняя теплопроводность замасленной окалины в 7 раз меньше средней теплопроводности железорудного сырья, на что влияют несколько факторов. Крупность металлического контейнера значительно превышает крупность железорудного сырья, а также после испарения воды и масла образуется пустое пространство в контейнере, которое занимает 30% от объёма контейнера и повышает пористость окалины. В результате, коэффициент теплоотдачи и коэффициент теплопередачи замасленной окалины получили меньше, чем у железорудного сырья в 3,7 и 6,1 раза соответственно.

Для выявления пределов горизонта по высоте доменной печи для начала испарения масла из окалины, температуры равновесия замасленной окалины и железорудного сырья при совместном движении от колошника до горна использовали следующие параметры доменной печи:

- объёмом 1370 м³;
- суточная производительность в среднем за год 3800 т;
- теоретическая температура горения – 1960 °С;
- температура колошникового газа в зоне рудного гребня – 204 °С;
- выход фурменного газа – 1645 м³/т чугуна;
- состав колошникового газа, %:

CO₂ – 18,6l;

CO – 25,6;

$H_2 - 10,8;$

– уровень засыпи – 1 м.

Применив кажущуюся теплоёмкость, теплопроводность, коэффициенты теплоотдачи и теплопередачи замасленной окалины в известной методике Китаева Б.И. [151, 157] по расчету температур материалов и газа в доменной печи, получили, что в зависимости от содержания воды в окалине в интервале 0 – 20 % температуру начала испарения масла, равную 230 °С, достигаем на высоте от 87 % до 94 % от оси фурменного очага соответственно (таблица 2.11).

Решающее влияние на температуру замасленной окалины при её движении от колошника к горну имеет характер теплообмена по высоте доменной печи. От поверхности шихты, до уровня, соответствующего 912-932 °С, изменение температуры замасленной окалины отличается от изменения температуры остальных материалов, так как в замасленной окалине присутствуют вода и масло, теплоёмкость которых значительно превышает теплоёмкость железорудного сырья. В зонах более 912-932 °С достигается температура равновесия замасленной окалины и железорудного сырья при совместном движении от колошника до горна доменной печи [160 - 162].

Таблица 2.11 – пределы горизонта по высоте доменной печи для начала испарения масла из окалины и температура равновесия замасленной окалины и железорудного сырья при совместном движении от колошника до горна

Содержание воды в окалине, %	Горизонт по высоте доменной печи для начала испарения масла из окалины от оси фурменного очага до уровня засыпи, %	Температура равновесия замасленной окалины и железорудного сырья при совместном движении от колошника до горна доменной печи, °С
0	94	912
10	89	926
20	87	932

На основании выявленных пределов горизонта по высоте доменной печи для начала испарения масла из окалины разработана и зарегистрирована программа для ЭВМ [163].

В качестве исходных данных вводят:

- состав колошникового газа;
- состав фурменного газа;
- соотношение агломерата и окатышей в шихте;
- содержание воды в окалине.

Программа предназначена для автоматизированного расчёта высоты доменной печи, при которой масло начнёт испаряться из окалины. Данная программа может быть применена в области металлургии, в частности в доменном производстве. Компьютерная программа может быть полезной для инженеров доменщиков или для аспирантов, магистрантов и студентов программ бакалавриата при выполнении ими дипломных, курсовых и исследовательских работ.

2.4 Выводы по главе 2

1. Определён химический и минералогический состав замасленной окалины. В окалине надёжно идентифицируются две фазы: магнетит (Fe_3O_4) и вюстит (FeO). Магнетит является преобладающим минералом окалины (ориентировочно его содержание составляет около 90 %), вюстита 3-5 %.

2. Исследовано сопротивление деформации металлического контейнера размером 85x83,4 мм с замасленной окалиной, агломерата фабрики ПАО «ММК» и окатышей Михайловского ГОК в холодном состоянии и после восстановления их при температуре 700 °С. Установлено, что предельная нагрузка металлической упаковки с замасленной окалиной в холодном состоянии, равная 986 кПа, превышает в 70 раз нагрузку, которую испытывает в доменной печи порция шихты при размещении на ней материалов массой, соответствующей одной подачи.

Предельная нагрузка металлической упаковки с замасленной окалиной после восстановления в среде водорода, равная 17632 кПа, приближена к предельной нагрузке для агломерата, превышает предельную нагрузку окатышей более чем в 2 раза и ограничена возможностями используемой испытательной машины, составляющей 10 тонн на один металлический контейнер.

3. Установлены пределы горизонта по высоте доменной печи для начала испарения масла из окалины и температуры равновесия замасленной окалины и железорудного сырья при совместном движении от колошника до горна. Замасленная окалина достигает температуру начала испарения масла, равную 230 °С на высоте от 87 % до 94 % от оси фурменного очага в зависимости от содержания воды в окалине. Температура замасленной окалины выравнивается с температурой железорудного сырья на уровне доменной печи, соответствующем 912-932 °С.

4. Разработана и зарегистрирована программа для ЭВМ №2026616970 для автоматизированного расчёта высоты доменной печи, при которой масло начнёт испаряться из окалины.

Глава 3 ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ЭФФЕКТИВНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ЗАМАСЛЕННОЙ ОКАЛИНЫ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЧУГУНА В ДОМЕННЫХ ПЕЧАХ

3.1 Оценка влияния масла на состав колошниковой пыли, доменных шламов, шламовой воды и осаждения в газоотводах доменной печи

Физическое моделирование влияния масла на состав колошниковой пыли, доменных шламов и шламовой воды производили с использованием лабораторной установки, схема которой приведена на рисунке 3.1 [164]. На порцию материалов 4, состоящих из агломерата и Михайловских окатышей крупности 10-12 мм массой 0,6 кг, помещенных в вертикальную трубчатую электропечь сопротивления 3, порционно подавали смесь из имитированных по компонентному и фракционному составам колошниковой пыли и шламов ВФУ, взятых в соотношении 4,6:8,1 соответственно (далее – «пыль»), которая находилась в резервуаре пыли и шлама 1, и одновременно прикапывали масло из резервуара масла 2. Железорудное сырье размещали в изотермической зоне печи, нагретой до 500 °С. Компонентный состав пыли для лабораторных экспериментов следующий:

1. «Колошниковая пыль» (36% от общей массы):

- фракционный состав включал 10% класса 1-3 мм и 90% класса 0-1 мм;
- компонентный состав включал:
 - 75% железорудной смеси, состоящей из 64% агломерата и 36% окатышей от общего ее количества;
 - 25% коксовой пыли.

2. «Шламовая часть» (64% от общей массы):

- фракционный состав включал 100% класса 0-0,2 мм;
- компонентный состав включал:
 - 75% железорудной смеси, состоящей из 64% агломерата и 36% окатышей от общего ее количества;

- 25% коксовой пыли.

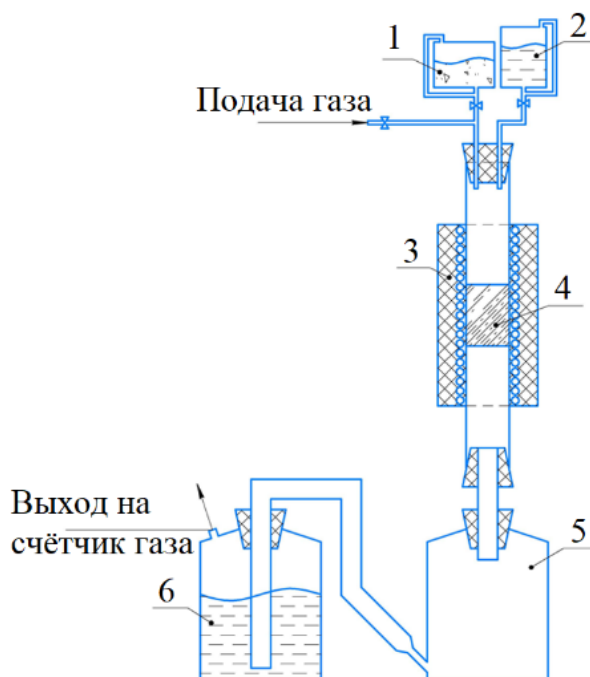


Рисунок 3.1 – Схема экспериментальной установки для физического моделирования влияния масла на состав колошниковой пыли, шлама и воды, где 1 – резервуар с пылью; 2 – резервуар с маслом; 3 – лабораторная электрическая трубчатая печь; 4 – слой ЖРС; 5 – бутылка для «сухого» улавливания пыли; 6 – бутылка с водой для «мокрого» улавливания шлама

Для обеспечения равномерности подачи оба резервуара были оснащены трубками для выравнивания давлений над подаваемым материалом и под ним. Для создания тока газа, в котором происходит смешивание пыли и масла, использовали аргон первого сорта (99,987%) по ГОСТ 10157-2016, подаваемый из баллона с расходом 70 л/мин, что обеспечивало величину критерия Рейнольдса на уровне 215, соответствующем фактическому газодинамическому режиму в зоне рудного гребня в доменной печи. На выходе из печи установили широкую бутылку для осаждения пыли 5, моделирующую циклон газоочистки доменной печи, а далее по ходу движения газа находилась бутылка 6 с водой, моделирующая водную газоочистку газа в скрубберах с улавливанием наиболее тонких фракций пыли и отбором шлама.

Расчет параметров физической модели в части параметров движения газа и материалов в доменной печи включал исходные данные, приведенные ниже. Расчет вели на одни сутки работы доменной печи объемом 1370 м³.

Исходные данные для расчёта:

- среднесуточный расход ЖРС – 6278 т;
- среднесуточный расход замасленной окалины (1% от массы ЖРС) – 63 т;
- среднесуточное производство чугуна – 3798 т;
- среднесуточный выход колошникового газа – 7139563 м³;
- среднее содержание масла в замасленной окалине – 15%;
- масса масла в замасленной окалине – 9,4 т;
- среднее содержание воды в замасленной окалине – 10%;
- масса воды в замасленной окалине – 6,3 т;
- масса ЖРС в одной подаче – 39 т;
- выход колошниковой пыли – 4,6 кг/т чугуна;
- выход шламов ВФУ – 8,1 кг/т чугуна;
- масса загрузки ЖРС в лабораторную трубчатую печь – 0,6 кг

Для расчета параметров лабораторной установки изначально задавались массой загрузки ЖРС, которая определялась размером изотермической зоны используемой печи. Расчет количества и размера порций прикапываемого масла и вводимой пыли, а также расход газа для создания требуемого гидродинамического режима, в котором происходит смешивание пыли и газа, производили, опираясь на подобие с процессами, происходящими в доменной печи.

Согласно проведенным расчётам теплового состояния металлического контейнера с замасленной окалиной, после загрузки контейнер опускается вдоль шахты на глубину, соответствующую 88% от общего расстояния от оси фурменного очага до уровня засыпи, что примерно соответствует трем подачам, прежде чем масло начинает интенсивно испаряться. В результате пары масла проходят через слой железорудного сырья, примерно соответствующий по высоте

трем подачам. Результаты расчётов процессов, происходящих в доменной печи объёмом 1370 м³ при загрузке замасленной окалины, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Расчёт процессов, происходящих в доменной печи объёмом 1370 м³

Суточное число подач в доменной печи, шт	161
Масса масла, поступающего в доменную печь в составе одной подачи, кг	58,4
Масса замасленной прокатной окалины от массы ЖРС, формирующего слой, через который проходят пары масла после его испарения, %	0,3
Масса масла (содержание в окалине 15%) от массы ЖРС, формирующего слой, через который проходят пары масла после его испарения, %	0,05
Среднесуточный выход пыли и шламов суммарно, т	48,2
Выход пыли и шламов суммарно в расчёте на одну подачу, т	0,299
Масса пыли и шламов от массы ЖРС в подаче, %	0,77

Результаты расчётов процессов, происходящих в лабораторной установке, изображённой на рисунке 3.1, приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Расчёт процессов, происходящих в лабораторной установке

Масса масла для моделирования фильтрации паров масла в объеме, соответствующем одной подаче, через слой ЖРС, г	0,3
Количество газа, требуемое на одну подачу, исходя из массовой доли паров масла в колошниковом газе в доменной печи, л	228
Продолжительность введения одной порции масла, мин	3
Масса пыли, загружаемой в лабораторную установку в объеме, соответствующем одной подаче, г	1,5
Критерий Рейнольдса, Re	215
Число подач в лабораторной установке	50

Для определения содержания масла собранные образцы пыли и шлама были подвергнуты термогравиметрическому анализу в среде аргона. В результате потери

массы составили: для пыли – 5,2%, для шлама – 4,9%. При соотношении между пылью и шламом 36:64 общее содержание масла в образцах шлама и пыли после опыта составило 5,0%.

Результаты упаривания воды из бутылки 6 после окончания опыта не показали наличия значимого количества масла в водной фазе. Концентрацию аэрозоля масла после водной очистки определяли из парогазовой пробы, отобранной с использованием насоса-пробоотборника ручного НП-ЗМ. Для определения применяли трубки индикаторные на масла аэрозоли.

Таким образом, по результатам лабораторных экспериментов распределение масла было следующим, % от исходного количества масла:

- 74,8% утилизировалось на слое ЖРС, соответствующего трём подачам;
- 9,1% перемешалось с колошниковой пылью;
- 15,9% перешло в шлам ВФУ;
- масло отсутствует в воде мокрой газоочистки;
- 0,2% масла проходит мокрую газоочистку в форме аэрозоля.

На стенках трубопровода наблюдали незначительное количество сажи.

Для укрупнённого моделирования процессов, протекающих в доменной печи при фильтрации паров масла замасленной окалины через слой вышележащего железорудного сырья в количестве трёх подач после выхода из металлического контейнера, использовали стальной реактор, нагреваемый в электрической печи 2 LECO (рисунок 3.2). Устройство электрической печи описано в разделе 2.2.2.

Металлический контейнер с замасленной окалиной 7, массой 100 г., помещали в стальной цилиндрический реактор 3 объемом 15 дм³, оборудованный системой нижнего подвода газа 1, отвода парогазовой фазы через крышку и конденсации паров, и загружали поверх контейнера с окалиной смесь железорудного сырья 6, имитирующую слой ЖРС в доменной печи. Масса железорудного сырья, представляющего смесь из агломерата и Михайловских окатышей, взятых в соотношении 65/35, в 99 раз превышала массу загружаемой замасленной окалины и составляла 9,9 кг. Использовали сырье класса крупности 10-12 мм. Реактор герметично закрывали крышкой с асбестовой прокладкой и

осуществляли нагрев до температуры 500 °С, обеспечивающей полное выкипание масла, в токе аргона (70 л/мин) при скорости нагрева 10 °С/мин. Образовавшиеся пары масла после выхода из реактора проходили через систему из двух холодильников косвенного охлаждения 4 и адсорбционную колонну 5.

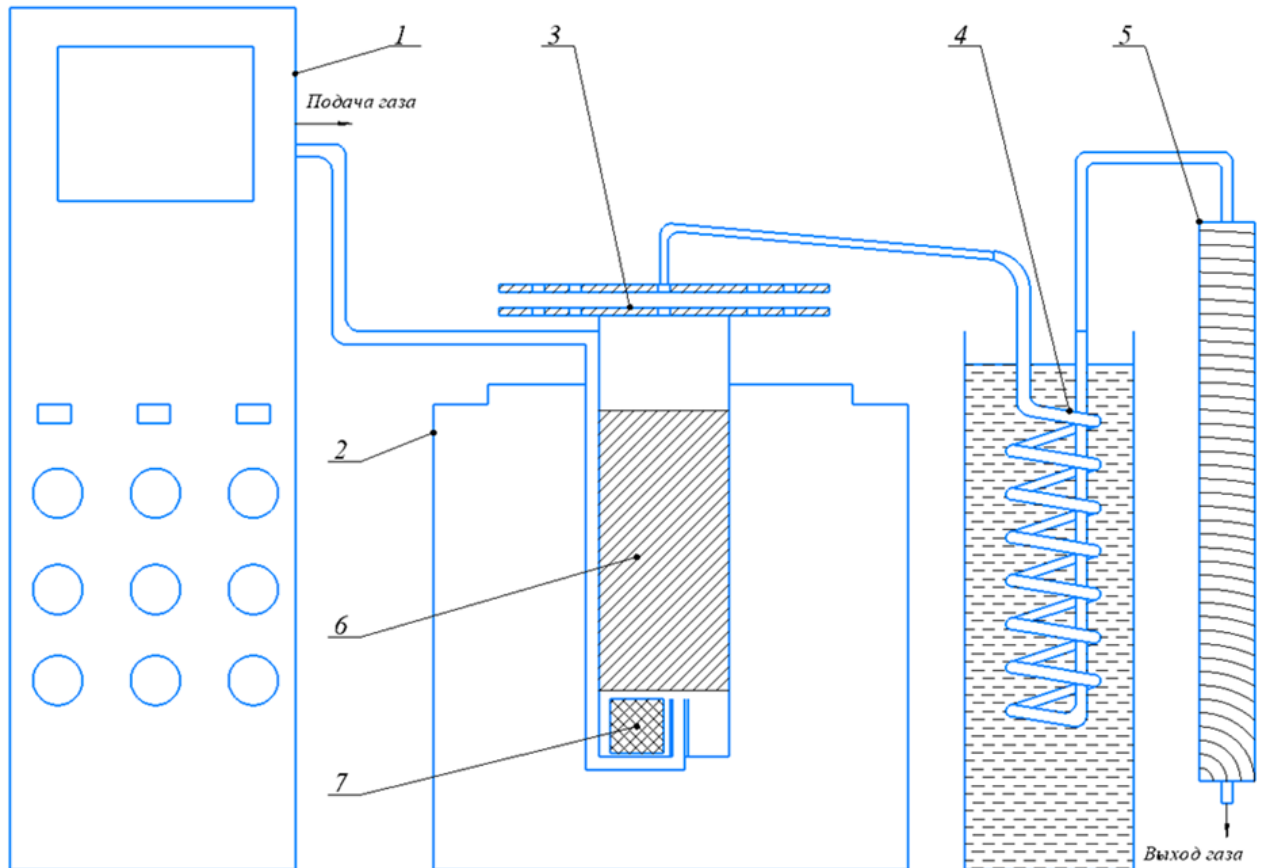


Рисунок 3.2 – Установка для моделирования физико-химических свойств контейнера с замасленной окалиной после загрузки в доменную печь

Первый из холодильников косвенного охлаждения представлял собой нисходящий участок отводящего патрубка крышки реактора, охлаждаемый снаружи влажной ветошью, и являлся ступенью предварительного охлаждения газа. Далее по газоотводящему тракту был установлен медный змеевиковый холодильник, охлаждаемый снаружи. После охлаждения пары попадали в адсорбционную колонну, наполненную активированным углем, где происходило осаждение капель масляного тумана на адсорбенте. Длина колонны составляла 1,5 м, класс крупности частиц угольного адсорбента – от 3 до 5 мм. Количество масла

в холодильниках и адсорбционной колонне после опыта определялось взвешиванием элементов оборудования целиком до и после опыта, после предварительной сушки их от гигроскопической влаги, по разности.

По результатам эксперимента от 50 до 75 % масла разложилось на слое железорудного сырья массой 9,9 кг.

Для оценки остаточного содержания бензо(а)пирена в газовой фазе использовали в качестве системы улавливания бутыль с водой для имитации «мокрой» очистки газа в скрубберах.

Замеры содержания бензо(а)пирена в отходящем газе процесса до и после стадии водной очистки были произведены экспертом испытательной лаборатории ООО «Уральский центр Техносферной безопасности». Улавливали отходящие газы при помощи системы, включающей один трубчатый водоохлаждаемый холодильник косвенного охлаждения и один холодильник прямого охлаждения (бутыль с водой). Замеры концентрации бенз(а)пирена в отходящих газах процесса производили после начала испарения масла, фиксируемого по появлению белого дыма в холодильниках. Пробы парогазовой смеси отбирали в двух точках – после трубчатого холодильника перед бутылкой с водой и после «мокрой» газоочистки. Оценивали концентрацию вредных веществ с использованием метеометра МЭС-200А.

Количество бензо(а)пирена в отходящих газах процесса испарения масла с фильтрацией паров через слой железорудного сырья до и после водной газоочистки в пересчёте на объём колошникового газа составило 0,000097 мг/м³ и 0,000032 мг/м³ соответственно. Данный результат в несколько раз меньше предельно допустимой концентрации (ПДК) бензо(а)пирена в воздухе рабочей зоны в соответствии с ГН 2.2.5.3532-18 (гигиенические нормативы «Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны») – не более 0,00015 мг/м³.

Для определения состава веществ, переходящих в парогазовую фазу, использовали методы газовой-адсорбционной хроматографии. Анализ проводили с использованием газохроматографического комплекса «Хроматэк Кристалл 5000».

Полученные результаты обрабатывали при помощи программного модуля «Хроматэк Аналитик 3.0» [165].

Отбор точечных проб газа в процессе отгонки масла из окалины проводили газовым шприцем объемом 20 мл из потока в момент газовыделения при разных температурах паров масла. Отбор пробы проводили при трех различных температурах: 400 °С, 450 °С и 500 °С. Отобранную для анализа газовую пробу на месте вводили в хроматограф, используя поворотный кран-дозатор с объёмом дозирующей петли 1 мл.

Для анализа использовали насадочную колонку HayeSep Q длиной 3 м и насадочную колонку NaX длиной 3 м с предколонкой Carboxen длиной 0,5 м. В качестве газа-носителя для колонки HayeSep Q использовали азот повышенной чистоты 1-го сорта (99,99%) по ГОСТ 9293-74 (15 мл/мин), для колонок NaX и Carboxen – аргон высшего сорта (99,993 %) по ГОСТ 10157–79 (20 мл/мин). Температура термостата колонок составляла 100 °С. Продолжительность анализа – 10 мин. Для регистрации выхода компонентов анализируемой газовой смеси использовали детекторы по теплопроводности. Температуры детекторов составляли 120 °С. Ввод пробы в хроматограф осуществляли через испаритель, нагретый до температуры 320 °С. Анализ проводили с использованием капиллярной колонки CR-5ms (5% Дифенил / 95% Диметил (поли)силоксан), 30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм. В качестве газа-носителя использовали аргон высшего сорта (99,993 %) по ГОСТ 10157–79. Для регистрации компонентов использовали пламенно-ионизационный детектор, температура которого также составляла 320 °С. Количественное определение проводили методом абсолютной градуировки по поверочным градуировочным смесям.

Искомую концентрацию компонента в газовой пробе рассчитывали по формуле 6:

$$\omega_i = \frac{S_i \cdot \omega_0}{S_0}, \quad (6)$$

где

ω_i – объемная концентрация определяемого компонента в градуировочной смеси, %;

ω_0 – объемная концентрация определяемого компонента в исследуемой смеси, %;

S_0 – площадь пика определяемого компонента на хроматограмме градуировочной смеси, мВ·мин;

S_i – площадь пика определяемого компонента на хроматограмме исследуемой смеси, мВ·мин.

Каждое хроматографическое определение выполняли трижды, результаты подвергали статистической обработке для устранения промахов и усредняли. Результаты хроматографического анализа газовой фазы, образующейся при отгонке масла из замасленной окалины, представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Состав газовой фазы процесса отгонки масла из замасленной окалины

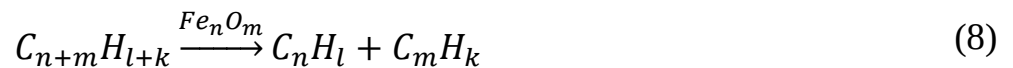
Наименование параметра	Температура отбора пробы, °С		
	400	450	500
Содержание, % (об.):			
H ₂	90,51	65,61	52,53
CO	2,32	5,23	13,2
CO ₂	0,22	0,33	0,76
CH ₄	6,81	28,38	33,2
C _n H _m	0,14	0,45	0,31
Итого	100,00	100,00	100,00

Как видно из таблицы 3.3, основными компонентами газовой смеси являются водород H₂ (52,53-90,51%), метан CH₄ (6,81-33,20%), монооксид углерода CO (2,32-13,20%) и диоксид углерода CO₂ (0,22-0,76%). Суммарное содержание остальных компонентов газовой фазы во всех пробах не превышает 0,45%.

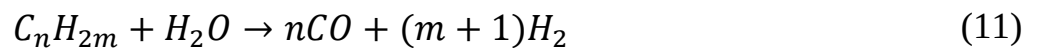
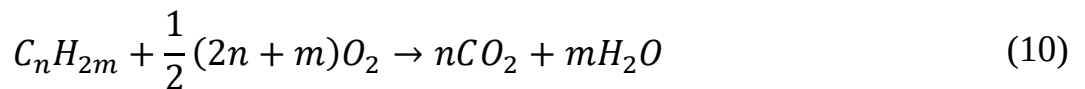
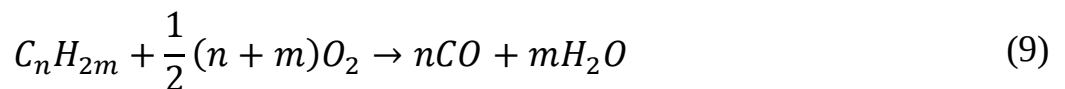
Анализ приведенных в таблице 3.3 соотношений показывает, что разложение масла при нагревании начинается с процессов дегидрирование углеводородов масла на оксидах железа с образованием непредельных углеводородов (формула 7).



В промежуточной температурной области получают наибольшее развитие процессы расщепления углеводородов масла на оксидах железа с образованием более лёгких фракций (формула 8).



Наибольшее развитие при высоких температурах (500 °С) получают процессы восстановления оксидов железа окалины (формула 9-13), о чем свидетельствуют повышенные значения СО.



3.2 Разработка мероприятий, повышающих эффективность использования паров масла внутри доменной печи

3.2.1 Испарение и разложение масла при нагреве замасленной окалины совместно с шихтовыми материалами внутри металлического контейнера

Для моделирования процессов, протекающих внутри металлического контейнера, загружаемого в доменную печь, использовали стальной реактор, представленный на Рисунок 3.3 – Реактор для моделирования процессов, протекающих внутри металлического контейнера.



Рисунок 3.3 – Реактор для моделирования процессов, протекающих внутри металлического контейнера

Объём реактора составлял 380 см^3 , что позволило загрузить в него 500 г замасленной окалины. Реактор загружали замасленной окалиной, герметизировали при помощи асбестовой прокладки и нагревали в муфельной электропечи с улавливанием и конденсацией паров воды и масла. Схема используемой лабораторной установки приведена на рисунке 3.4.

К отводящему патрубку реактора 1, помещённого в электрическую лабораторную муфельную электропечь сопротивления 2, подключили стеклянный холодильник Либиха 3, охлаждаемый проточной водой, для конденсации паров

воды и масла из отходящей парогазовой смеси. Дистиллят собирали в конической колбе-приемнике 4. Колбу взвешивали до и после опыта.

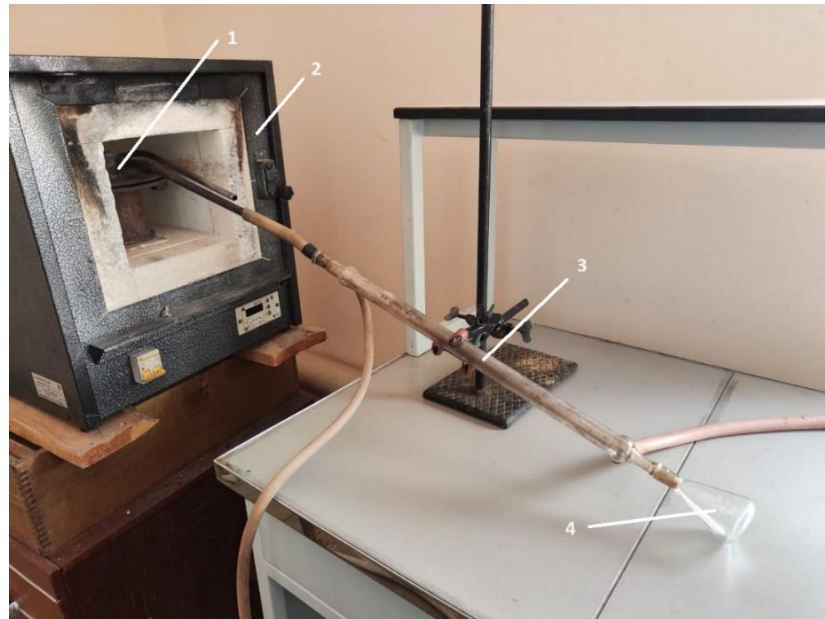


Рисунок 3.4 – Экспериментальная установка для моделирования процесса отгонки масла из металлического контейнера, где
1 – стальной реактор; 2 – лабораторная муфельная электропечь; 3 – нисходящий водоохлаждаемый стеклянный холодильник; 4 – коническая колба-приемник

Согласно пределам горизонта по высоте доменной печи, в которых масло начинает испаряться из окалины, представленным в п. 2.3.2, на горизонте Н от 87 до 94 % от общего расстояния от оси фурменного очага до уровня засыпи температура контейнера с замасленной окалиной составит 230°C в зависимости от содержания воды в окалине от 20 до 0 % соответственно. Максимальная скорость нагрева в данном диапазоне высот доменной печи составляет $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Диапазон температур испарения масла по термогравиметрии замасленной окалины составляет $230 - 480^{\circ}\text{C}$, поэтому, для моделирования процессов, протекающих внутри металлического контейнера, загружаемого в доменную печь, нагрев замасленной окалины в муфельной электропечи осуществляли до температуры 600°C со скоростью нагрева замасленной окалины $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Исследования показали, что различные партии образцов замасленной прокатной окалины, отобранных из вторичных горизонтальных отстойников листопрокатных цехов металлургического предприятия в разное время, отличались по содержанию в них масла в диапазоне от 10% до 20%. Поскольку содержание воды в окалине слабо влияет на процессы испарения и термического разложения масла, для обеспечения дополнительного усреднения материала по содержанию масла влажную замасленную окалину предварительно сушили в лаборатории на воздухе до консистенции растрескивающихся комочков (0,5-2,0% остаточной воды) и растирали вручную до приобретения материалом вида мелких блестящих гранул, которые тщательно перемешивали до визуальной однородности по крупности.

В качестве «нулевого» опыта в реактор для перегонки масла загрузили 100 г высушенной и усредненной по описанной выше методике замасленной окалины. Для выяснения диапазона колебаний по маслу в усредненном материале отгонку проводили также для загрузок массами 200 г; 300 г; 400 г. Независимо от массы загружаемого сырья, отобранного из двух различных партий, в результате отгонки конденсировали от 12% до 15% (мас.) масла для разных партий образцов с погрешностью $\pm 0,5\%$ в конкретной партии. Так, серия опытных дистилляций для партии №1 неизменно давала в холостом опыте $12 \pm 0,5\%$ масла, партия №2 - $15 \pm 0,5\%$ масла. Это позволило считать проблему усреднения замасленной окалины для целей настоящего исследования решенной.

Установленные в результате отгонки и конденсации масла значения содержания его в замасленной прокатной окалине отличались от значений, полученных ранее методом экстракции органическими растворителями, на 10-15%, что объясняется процессами саморазложения масла и восстановления оксидов железа на частицах замасленной окалины при температурах отгонки.

Для исследования процессов утилизации масла на материалах, являющихся компонентами доменной шихты, в реактор дополнительно к замасленной окалине помещали: агломерат, отсев михайловских окатышей, а также смесь из агломерата и отсева михайловских окатышей. Исследовали введение материалов в двух

различных долях, составивших 20% и 100% от массы замасленной окалины. Добавляли смесь из агломерата и михайловских окатышей, взятых в соотношении 50/50, общая доля смеси при этом составляла до 100% от массы замасленной окалины. Во всех экспериментах данной серии масло перегонялось в дистиллят целиком, без значимого разложения.

Из сравнения результатов эксперимента по разложению масла на компонентах железорудного сырья в металлическом контейнере и в смеси с потоком аргона после выхода его из металлического контейнера при одинаковой скорости нагрева, равной 10 °C/мин, следует, что несмотря на значительное уменьшение скорости реакции разложения и соответственно глубины разложения масла из-за уменьшения его концентрации в потоке аргона эффективнее процесс разложения масла протекает при размещении железорудного сырья над металлическим контейнером по следующей причине: Соотношение массы железорудного сырья, загружаемого в печи поверх металлического контейнера, по отношению к массе замасленной окалины превышает соотношение массы железорудного сырья, загружаемого внутрь металлического контейнера, по отношению к массе замасленной окалины. В соответствии с разделом 3.1 это соотношение составляет 1:99, что соответствует загрузке замасленной окалины в доменную печь с долей 1/100 от массы ЖРС. Это способствует кратному повышению площади контакта паров масла с ЖРС и увеличению глубины разложения масла.

3.2.2 Разработка мероприятий, обеспечивающих сгорание масла внутри металлического контейнера

Для повышения эффективности утилизации замасленной окалины провели эксперименты по совместной загрузке в металлический контейнер замасленной окалины с окислителями, обеспечивающими сгорание масла внутри металлического контейнера. В качестве окислителей использовали селитру

аммиачную, кальциевую, натриевую, пероксид водорода, перманганат калия. Характеристики используемых реагентов-окислителей приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Характеристики реагентов-окислителей

Реагент	Молекулярная формула активного вещества реагента	Температура разложения, °C
Пероксид водорода (с концентрацией H_2O_2 33%)	H_2O_2	150
Перманганат калия	KMnO_4	240
Селитра аммиачная	NH_4NO_3	210
Селитра натриевая	NaNO_3	380
Селитра кальциевая	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	500

Разработку мероприятий, обеспечивающих сгорание масла внутри металлического контейнера, проводили с использованием экспериментальной установки для моделирования процесса отгонки масла из металлического контейнера, описанной в разделе 3.2.1. Вместе с замасленной окалиной добавляли в реактор различные окислители, взятые в количестве от 15% до 100% от массы замасленной окалины.

Результаты исследования различных реагентов для сжигания масла замасленной окалины внутри контейнера при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ приведены в таблице 3.5.

Реагенты под номерами 1, 2, 5 при добавлении их в указанных в таблице 3.5 массовых отношениях к замасленной окалине не выявили значимого разложения масла. При добавлении 15 % аммиачной селитры от массы замасленной окалины экзотермический эффект реакции окисления был незначительным, и степень разложения масла составила лишь 5 %. Однако, учитывая дешевизну и доступность этой разновидности селитры, эксперименты продолжили, постепенно увеличивая её содержание вплоть до 40 % аммиачной селитры от массы замасленной окалины [166]. Начиная с содержания 20 % аммиачной селитры от массы замасленной

окалины было отмечено интенсивное тепловыделение. При массовом соотношении 60 % аммиачной селитры от массы замасленной окалины реакция приобрела выраженный взрывной характер, что исключило возможность количественного отбора дистиллята в ходе эксперимента.

Таблица 3.5 – Результаты исследования реагентов для сжигания масла замасленной окалины внутри контейнера при скорости нагрева 10 °С/мин

№ п/п	Реагент	Молекулярная формула активного вещества реагента	Доля реагента от массы замасленной окалины, %	Доля собранного дистиллята от общего содержания масла, %	Степень разложения масла, %
1	Пероксид водорода 33%	H_2O_2	15	100	-
			100	100	-
2	Перманганат калия	$KMnO_4$	15	100	-
3	Селитра аммиачная	NH_4NO_3	15	95	5
			20	90	10
			30	40	60
			40	25	75
4	Селитра натриевая	$NaNO_3$	15	80	20
			50	70	30
5	Селитра кальциевая	$Ca(NO_3)_2$	15	100	-

При использовании натриевой селитры разложение масла на 20% наблюдалось уже при концентрации 15% от массы замасленной окалины, однако при увеличении концентрации селитры до 50% степень разложения достигла лишь 30%. Кальциевая селитра при дозировке 15% от массы замасленной окалины не обеспечила значимого разложения масла. Поскольку среди изученных реагентов

наиболее дешевым является аммиачная селитра, для остальных добавок концентрации свыше 15% от массы замасленной окалины не исследовали.

Так как после испарения масла из металлического контейнера в доменной печи происходит дальнейшее разложение его паров на вышележащем слое компонентов доменной шихты, соответствующем трём подачам, особенно интенсивно на компонентах железорудного сырья, провели исследование фильтрации через слой железорудных материалов парогазовой смеси, полученной в результате использования внутри контейнера окислителя, аммиачной селитры.

Для моделирования процессов, протекающих в доменной печи при фильтрации паров масла замасленной окалины и продуктов разложения аммиачной селитры через слой вышележащего железорудного сырья после выхода из металлического контейнера, использовали установку из раздела 3.1, рисунок 3.2, изменив систему охлаждения для улавливания паров масла 4 и 5 (рисунок 3.5).

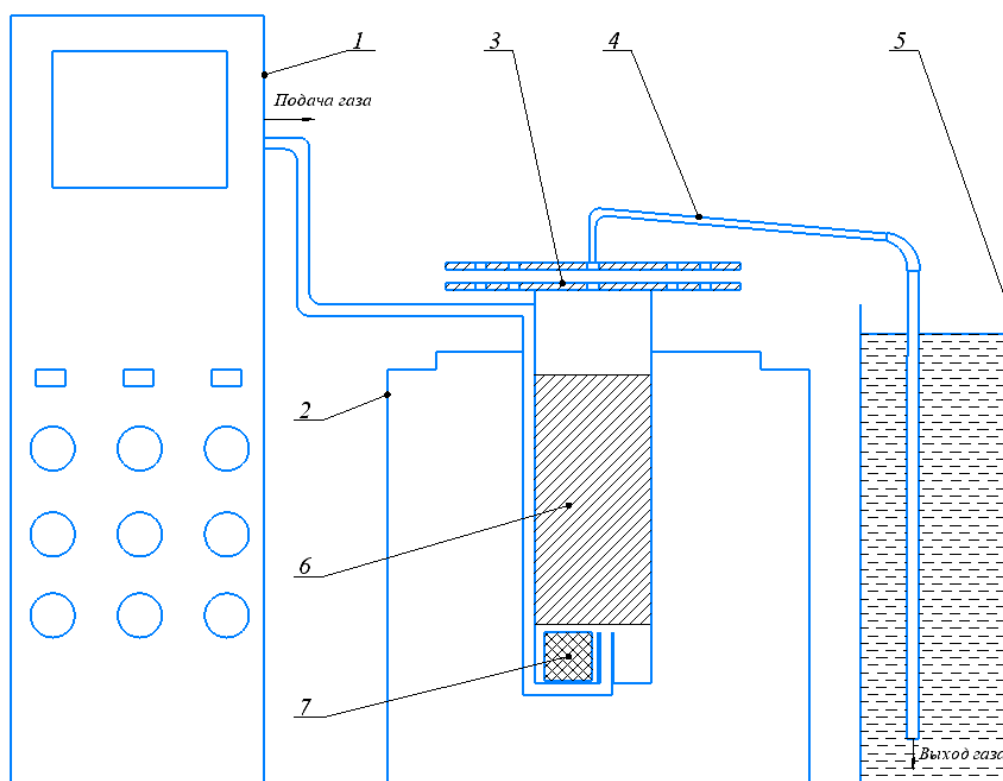


Рисунок 3.5 – Установка для моделирования физико-химических свойств контейнера с замасленной окалиной после загрузки в доменную печь

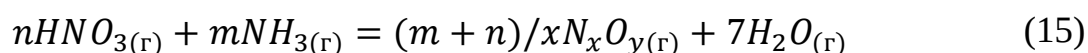
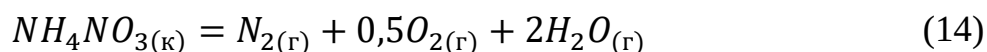
Полностью заполненный металлический контейнер 7 с замасленной окалиной, массой 400 г, и аммиачной селитрой помещали в стальной цилиндрический реактор 3 объемом 15 дм³, оборудованный системой нижнего подвода газа 1, отвода парогазовой фазы через крышку и конденсации паров, и загружали поверх контейнера с окалиной смесь железорудного сырья 6, имитирующую слой ЖРС в доменной печи. Масса железорудного сырья, представляющего смесь из агломерата и Михайловских окатышей, взятых в соотношении 65/35, составляла 9,9 кг. Использовали сырье класса крупности 10-12 мм. Реактор герметично закрывали крышкой с асбестовой прокладкой и осуществляли нагрев до температуры 500 °С, в токе аргона (70 л/мин) при скорости нагрева 10 °С/мин.

Образовавшиеся пары масла после выхода из реактора 3 проходили через систему из двух холодильников косвенного охлаждения. Первый из холодильников косвенного охлаждения 4 представлял собой нисходящий участок отводящего патрубка крышки реактора, охлаждаемый снаружи влажной ветошью, и являлся ступенью предварительного охлаждения газа. Далее по газоотводящему тракту было организовано прямое охлаждение пропусканием парогазовой фазы в бутылку с водой 5.

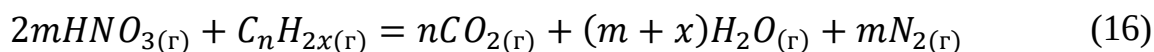
В первом эксперименте загрузку окислителя производили в количестве 30% от массы, загружаемой замасленной окалины, поскольку при этой величине было обеспечено сгорание масла в количестве более половины от исходного его содержания, в то время как при содержании 20% от массы замасленной окалины разложение масла обеспечивалось лишь на 10%. Во втором эксперименте загрузку аммиачной селитры увеличили на 10% от массы замасленной окалины, до 40% от ее массы. Высокая интенсивность протекания реакций с выделением большого количества газообразных продуктов в обоих случаях давала возможность использования системы охлаждения и улавливания продуктов отгонки, которая включала прямое охлаждение пропусканием парогазовой фазы в бутылку с водой после предварительного охлаждения в отводящем патрубке крышки реактора, охлаждаемом влажной ветошью.

Взаимодействие паров масла с аммиачной селитрой инициируется по достижении селитрой температуры разложения, и после инициации начинается бурное протекание самоускоряющейся за счет разогрева реакции окисления. Механизм процесса в присутствии восстановителей начинается с термического распада аммиачной селитры, который ведет к высвобождению паров азотной кислоты и аммиака (формула 14).

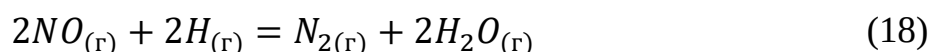
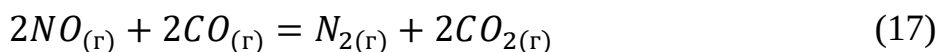
Пары азотной кислоты способны взаимодействовать с аммиаком с образованием продуктов окисления последних и восстановлением кислоты до оксидов азота (формула 15) - саморазложение аммиачной селитры.



Также, азотная кислота взаимодействует с углеводородами масла - полезное использование окислительного потенциала селитры (формула 16).



Оксиды азота восстанавливаются в потоке колошникового газа монооксидом углерода (формула 17) и водородом (формула 18) после эвакуации из металлического контейнера.



Результаты исследования разложения паров масла при их фильтрации через слой железорудного сырья после выхода из металлического контейнера при

загрузке в контейнер замасленной окалины вперемешку с аммиачной селитрой приведены в таблице 3.6.

Как видно из приведенных в таблице 3.6 данных, в обоих опытах наблюдалась высокая интенсивность реакции, которой не фиксировалось ранее при проведении реакции с аммиачной селитрой в концентрациях до 20% от массы замасленной окалины включительно. Сильный экзотермический эффект, саморазогрев и интенсивное газовыделение приводили к сокращению продолжительности испарения масла с 30-40 мин, характерных для проведения процесса без окислителя, до 40-45 с в случае использования 30-40% аммиачной селитры от массы замасленной окалины.

В то же время, несмотря на высокую интенсивность, нарушение целостности металлического контейнера было минимальным: расхождение части закаточного шва при сильном вздутии контейнера без дальнейшего его разрыва (рисунок 3.6).

Таблица 3.6 – Фильтрация паров масла через слой железорудного сырья после выхода из металлического контейнера при загрузке в контейнер замасленной окалины вперемешку с аммиачной селитрой

Наименование параметра	Содержание аммиачной селитры, % от массы замасленной окалины:	
	30	40
Интенсивность протекания реакции	высокая	высокая
Продолжительность испарения масла, с	45	40
Состояние контейнера после завершения реакции	Вздутие, трещина по закаточному шву (рис. 3.6 (а))	Вздутие, трещина по закаточному шву (рис. 3.6 (б))
Наличие масла в воде «мокрой» газоочистки	отсутствует	отсутствует



(a)



(б)

Рисунок 3.6 – Внешний вид металлического контейнера после протекания в нем реакций окисления масла замасленной окалины аммиачной селитрой при разной доле окислителя от массы окалины: 30% NH_4NO_3 (a); 40% NH_4NO_3 (б)

Если учесть максимально достигнутую степень разложения масла на слое железорудного сырья, равную трём подачам (74,8 %), то с применением окислителя с расходом 40 г аммиачной селитры на 100 г замасленной окалины общая степень сгорания и разложения масла достигает 93 %.

Рассчитали соотношения между выделившимися веществами и колошниковым газом. Расчет проводили для условий работы доменной печи №8 ПАО «ММК». Оценочный расчет вели на одни сутки работы печи при двух условиях:

- без применения окислителей при условии частичного разложения масла на слое железорудного сырья;
- с применением окислителя при условии частичного разложения масла на вышележащем слое железорудного сырья.

Доля остаточных паров масла от объема колошникового газа без использования реагентов и при использовании 40% аммиачной селитры от массы загружаемой замасленной окалины при степени разложения масла 74,8% в

результате фильтрации через вышележащий слой железорудного сырья составила 0,00015% и 0,00006% соответственно.

3.2.3 Физико-химическое состояние контейнера с замасленной окалиной при температуре 1200 °С

Проведены испытания для определения физико-химического состояния контейнера с замасленной окалиной при температуре 1200 °С в присутствии избытка кокса [167]. Исследования проведены в индукционной печи, которая оборудована мотором-генератором, вырабатывающим ток частотой 2,4 кГц. Мощность силовой установки печи составляет 60 кВА. Её устройство представлено на рисунке 3.7.

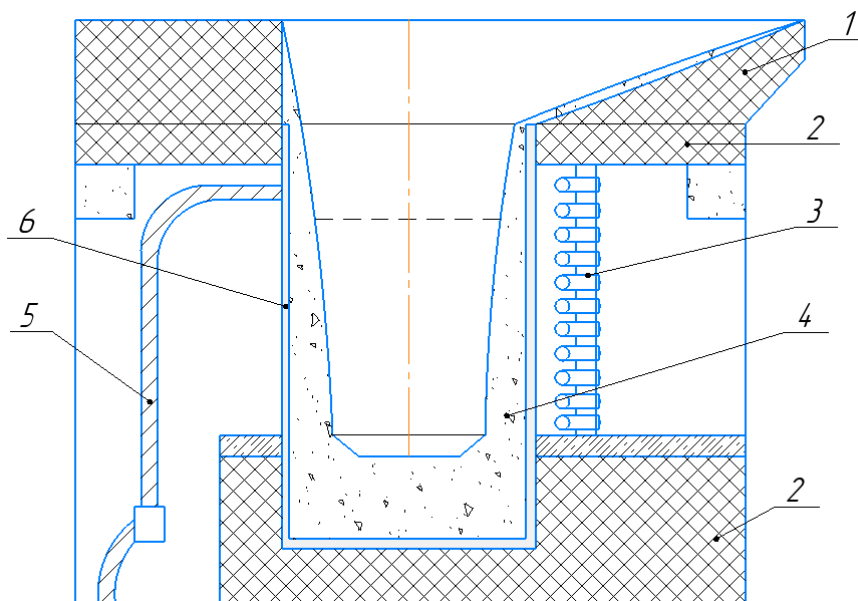


Рисунок 3.7 – Схема устройства индукционной печи, где

- 1 – сливной носок; 2 — изоляционная плита; 3 — индуктор;
4 — огнеупорная набивка; 5 – токоподвод; 6 — асбестовая прокладка

В рабочем пространстве, набитом магнезитовым порошком, установлен графитовый тигель, разогреваемый вихревыми токами, которые создает индуктор.

Индуктор изолирован от набивки асбестовой прокладкой, которая служит и слоем теплоизоляции, и защитой от просыпания огнеупорного порошка в процессе набивки. Набивка производится непосредственно по месту установки печи с использованием шаблона из листового металла.

В графитовый тигель объемом 1,5 л помещали металлический контейнер, содержащий 750 г замасленной окалины, в обсыпке из коксовой мелочи фракции 5-10 мм (рисунок 3.8).

Масса коксовой мелочи составляла 200 г. Показатели технического анализа используемого кокса и частичный химический состав золы приведены в таблице 3.7 и таблице 3.8.

Согласно проведенным расчетам, масса коксовой мелочи была в избытке по содержанию углерода для обеспечения полного восстановления железа из оксидов и науглероживания образующегося чугуна.



Рисунок 3.8 – Металлический контейнер с окалиной
в присутствии избытка кокса

Продолжительность изотермической выдержки, необходимой для полного растворения металлического контейнера, восстановления оксидов железа окалины и формирования жидкого чугуна из всей массы материала, была установлена предварительными испытаниями и составляла 2 ч.

Таблица 3.7 – Показатели технического анализа коксовой мелочи, %

A ^d	V ^{daf}	W ^r	C	S
13,0	1,0	21,2	86,2	0,48

Для сокращения расхода кокса в тигле создавали инертную атмосферу пропусканием газообразного аргона высшего сорта по ГОСТ 10157-79 с объемным расходом 600 л/ч на протяжении всего процесса.

Таблица 3.8 – Химический состав золы коксовой мелочи

Содержание, %					
ППП	Fe	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃
-	6,5	6,2	50,5	8,9	22,6

Химический состав чугуна, выплавленного из замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, в присутствии избытка кокса, представлен в таблице 3.9. Химический анализ небольшого количества шлака, сформированного в основном из оксидов золы кокса, не проводился из-за невозможности отбора пробы в количестве, минимально необходимом для проведения анализа.

Таблица 3.9 – Химический состав чугуна, полученного в результате восстановления и расплавления металлического контейнера с замасленной окалиной при температуре 1200 °С в избытке кокса

Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Cu	Ti	V
94,15	3,97	0,86	0,11	0,039	0,4075	0,0575	0,1625	0,008	0,19	0,008	0,0025

Из таблицы 3.9 видно, что чугун содержал 0,4075% серы, что значительно превышает обычные величины, составляющие не более 0,025%. Недостаточное количество шлака для десульфурации не позволили эффективно ограничить

поступление серы в чугун. При этом важно, что сера поступала в основном из кокса, который в лабораторном эксперименте был использован в большом избытке. Таким образом, при нагревании замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, до температуры 1200 °С металлический контейнер интенсивно науглероживался и полностью расплавлялся, растворяясь в образовавшемся чугуне. В итоге полученный чугун содержал 94,15% железа и 3,97% углерода.

3.3 Выводы по главе 3

1. Оценено распределение масла замасленной окалины между различными видами отходов газоочистки доменного производства: пылью, шламом и шламовой водой, посредством физического моделирования с использованием вертикальной трубчатой электропечи с соблюдением критерия Рейнольдса, соответствующего зоне рудного гребня в доменной печи. В лабораторных экспериментах распределение масла было следующим, % от исходного количества:

- 74,8% разложилось на слое ЖРС, соответствующем трем подачам;
- 9,1% перешло в колошниковая пыль;
- 15,9% перешло шлам ВФУ;
- масло отсутствует в воде мокрой газоочистки;
- 0,2% (30 мг) масла проходит мокрую газоочистку в форме аэрозоля.

На стенках трубопровода наблюдали незначительное количество сажи.

2. Проведены укрупнённые опыты по моделированию процессов, протекающих в доменной печи при фильтрации паров масла замасленной окалины через слой вышележащего железорудного сырья в количестве трёх подач после выхода из металлического контейнера. Эксперимент проводили в стальном реакторе, нагреваемом до температуры 500 °С при скорости 10 °С/мин, в токе аргона 70 л/мин в электрической печи LECO объемом 15 дм³, где над металлическим контейнером с замасленной окалиной массой 100 г размещали агломерат и окатыши крупностью 10-12 мм. Образовавшиеся пары масла после

выхода из реактора проходили через систему из двух холодильников косвенного охлаждения и адсорбционную колонну. По результатам эксперимента от 50 до 75 % масла разложилось на слое железорудного сырья массой в 99 раз больше массы замасленной окалины.

3. Исследованы в лабораторных условиях количество и состав веществ, переходящих в газовую фазу при выделении и возгонке масла из замасленной окалины. Согласно хроматографическому анализу основными компонентами газовой смеси являются, %: водород H_2 (52,53-90,51%), метан CH_4 (6,81-33,20%), монооксид углерода CO (2,32-13,20%) и диоксид углерода CO_2 (0,22-0,76%). Количество бензо(а)пирена до и после водной газоочистки в пересчёте на объём колошникового газа составило 0,000097 мг/м³ и 0,000032 мг/м³ соответственно. Данный результат в несколько раз меньше предельно допустимой концентрации (ПДК) бензо(а)пирена в воздухе рабочей зоны в соответствии с ГН 2.2.5.3532-18 (гигиенические нормативы «Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны») – не более 0,00015 мг/м³.

4. Исследованы процессы деструкции и окисления паров масла внутри металлического контейнера. Установлено, что при нагреве замасленной окалины совместно с аммиачной селитрой с расходом 40 г селитры на 100 г окалины достигнута степень сгорания масла внутри металлического контейнера 75 %. Таким образом, если учесть, что 50 % - 74,8 % паров масла разлагается в процессе фильтрации его через слой шихтовых материалов, располагающихся над горизонтом начала его испарения, то с применением окислителя общая степень сгорания и разложения масла достигает 93 %.

5. Проведены расчеты соотношения между выделившимися веществами и колошниковым газом. Доля остаточных паров масла от объема колошникового газа без использования реагентов и при использовании 40% аммиачной селитры от массы загружаемой замасленной окалины при степени разложения масла 74,8% в результате фильтрации через вышележащий слой железорудного сырья составила 0,00015% и 0,00006% соответственно.

6. Определены в лаборатории кафедры МиХТ ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова» физико-химическое состояние контейнера с замасленной окалиной при температуре 1200 °С в присутствии избытка кокса. При нагревании замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, до температуры 1200 °С металлический контейнер интенсивно науглероживался и полностью расплавлялся, растворяясь в образовавшемся чугуна. Полученный чугун содержал 94,15% железа и 3,97% углерода.

4 ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПО ЗАГРУЗКЕ ЗАМАСЛЕННОЙ ОКАЛИНЫ, УПАКОВАННОЙ В МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ КОНТЕЙНЕР В ДОМЕННУЮ ПЕЧЬ

4.1 Принципы формирования смеси компонентов шихты для загрузки в колошниковое пространство при использовании в ее составе замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер

4.1.1 Физическое моделирование распределения замасленной окалины по радиусу доменной печи

Для обеспечения эффективного использования паров масла при фильтрации их через вышележащий слой железорудного сырья целесообразно разработать рациональный режим загрузки замасленной окалины в колошниковое пространство доменных печей, оснащенных конусным загрузочным устройством. Согласно проведенным исследованиям, наибольшая деструкция масла будет достигаться при размещении над замасленной окалиной слоя ЖРС в количестве не менее 3-х подач (см. п.3.1 главы 3). В связи с этим необходимо разработать режим загрузки, обеспечивающий максимальное поступление окалины в зону рудного гребня.

Исследования провели на физической плоской модели двухконусного загрузочного устройства (рисунок 4.1), изготовленного в масштабе 1:35 по отношению к линейным размерам КЗУ доменной печи №8 ПАО «ММК» объемом 1370 м³.

При проведении эксперимента соблюдали равенство критериев Ньютона (формула 19) и Фруда (формула 20) для реальной печи ($Ne_{дп}$, $Fr_{дп}$) и модели (Ne_m , Fr_m):

$$Ne = \frac{F \cdot \tau_{\Pi}^2}{M_{\Pi} \cdot L} \quad (19)$$

где:

M_{Π} – масса, поступающей шихты с большого конуса КЗУ, кг;

L – расстояние, на которое перемещаются материалы (уровень засыпи), м;

τ_{Π} – время, за которое происходит перемещение на расстояние L , с;

F – сила тяжести материала, Н.

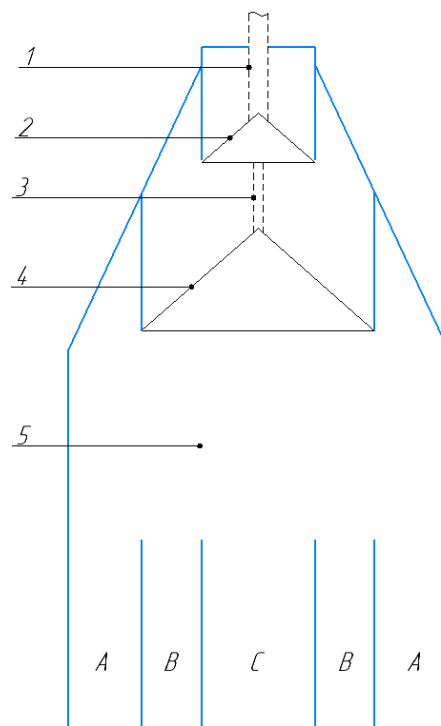


Рисунок 4.1 - Лабораторная модель конусного загрузочного устройства, где
 1 – штанга малого конуса; 2 – малый конус; 3 – штанга большого конуса; 4 –
 большой конус; 5 - колошниковое пространство; А – периферийная зона;
 В – зона рудного гребня; С – осевая зона

$$Fr = \frac{v^2}{g \cdot D} \quad (20)$$

где:

v – скорость движения шихты, м/час

D – крупность материалов, м;

g – ускорение свободного падения $g = 9,8 \text{ м/с}^2$.

Поскольку шихта из бункера движется под действием силы тяжести, то формула 19 преобразуется в формулу 21.

$$Ne = \frac{g \cdot \tau_{\Pi}^2}{L}, \quad (21)$$

где:

Время ссыпания шихтовых материалов рассчитывается по формуле 22:

$$\tau_{\Pi} = \sqrt{\frac{2 \cdot L}{g}}, \quad (22)$$

Формула пересчета времени перемещения шихты на расстояние L с реальной печи на модель приведена в формуле 23.

$$\tau_{\text{м}} = \frac{\tau_{\text{н}}}{\sqrt{c}}, \quad (23)$$

где:

$\tau_{\text{м}}$ – время ссыпания шихтовых материалов на модели;

$\tau_{\text{н}}$ - время ссыпания шихтовых материалов на доменной печи;

c – степень уменьшения модели.

В таблице 4.1 представлены результаты расчётов критериев подобия Ньютона.

В качестве материалов, моделирующих железорудное сырьё, замасленную окалину и кокс, использовали соответственно агломерат крупностью 1,5-2,5 мм,

богословскую руду крупностью 8 мм и гранулированный полиэтилен крупностью 4-6 мм. Богословскую руду как аналог замасленной окалины выбрали исходя из того, что насыпная плотность обоих материалов составляет 2,089 г/см³.

Таблица 4.1 - Результаты расчётов и соблюдения равенства критерия Ньютона (Ne) для реальной печи и модели

Исходные данные	Доменная печь	Модель
L, м	1,0	0,03
$\tau_{п}$, с	0,45	0,08
$M_{п}$, кг	41000	0,85
c	1:35	
Ne	2	2

Все материалы – аналоги для лабораторной установки подобрали таким образом, чтобы насыпная плотность была идентичная, крупность была уменьшена в 10 раз. Степень уменьшения крупности материалов рассчитана по критерию подобия Фруда. В таблице 4.2 представлена крупность и насыпная плотность материалов, использовавшихся в лабораторной установке и на реальной доменной печи.

В эксперименте изучили различные режимы, применяемые в производстве применительно к печам с конусным загрузочным устройством, в частности к доменной печи № 8 ПАО «ММК»: РРКК↓; 4РРКК↓3КРРК↓; 2РРРККК↓ 3РРККРК↓ 2РРРКК↓. Загрузку замасленной окалины осуществляли в одну подачу из цикла или одну из семи подач в количестве 1 % от массы ЖРС в одной подаче.

Таблица 4.2 – Крупность и насыпная плотность материалов, используемых при проведении экспериментов

Материал, моделирующий компоненты шихты	Крупность, мм	Насыпная плотность, г/см ³
Агломерат (аналог сырья)	1,5-2,5	1,9
Полиэтилен (аналог кокса)	4-6	0,5
Замасленная окалина	8	2,089

После выгрузки материалов из лабораторной установки рассчитывали рудную нагрузку, а также распределение замасленной окалины по зонам (осевая, периферийная, зона рудного гребня) в зависимости от режима загрузки и местоположения окалины в подаче. Результаты экспериментов в лабораторных условиях представлены в таблице 4.3.

В таблице 4.3 в каждом режиме выделена порция, в которую загрузили замасленную окалину.

Таблица 4.3 – Распределение замасленной окалины по зонам доменной печи

Параметры	Зона по радиусу модели		
	Периферия	Рудный гребень	Осевая
Рудная нагрузка при использовании режима загрузки, %:			
РРКК↓	4,05	4,55	3,10
2РРРККК↓ 3РРККРК↓ 2РРРКК↓	3,78	5,39	3,34
4РРКК↓ 3КРРК↓	2,89	5,37	3,43
Содержание замасленной окалины от ее расхода для режима загрузки:			
<u>Р</u> РКК↓	47	30	23
Р <u>Р</u> КК↓	23	37	40
4РРКК↓ 3К <u>Р</u> РК↓	19	34	48
4РРКК↓ 3КР <u>Р</u> К↓	13	48	39
2 <u>Р</u> РРККК↓ 3РРККРК↓ 2РРРКК↓ 2РРРККК↓ 3 <u>Р</u> РККРК↓ 2РРРКК↓	44	22	34
2РР <u>Р</u> ККК↓ 3РРККРК↓ 2РРРКК↓	48	33	19
2Р <u>Р</u> РККК↓ 3РРККРК↓ 2РРРКК↓ 2РРРККК↓ 3Р <u>Р</u> ККРК↓ 2РРРКК↓	24	38	37
2РРРККК↓ 3РРКК <u>Р</u> К↓ 2РРРКК↓	12	56	32

Наибольшее количество замасленной окалины поступало в зону рудного гребня при загрузке ее в третий рудный скип четвертой подачи режима загрузки: 2РРРККК↓ 3РРККРК↓ 2РРРКК↓. Однако, данный режим сопровождался размещением минимальной доли железорудного сырья над замасленной окалиной. Наиболее оптимальное распределение замасленной окалины по радиусу обеспечивали загрузкой окалины в первый рудный скип или во второй рудный скип после железорудного сырья режима загрузки РРКК, что позволило сформировать

слой в зоне рудного гребня и на периферии колошника, включающего от 60 до 77 % окалины от её расхода.

4.1.2 Упаковка замасленной окалины в металлический контейнер

Провели промышленные испытания по загрузке замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, в доменную печь №8 ПАО «ММК» в количестве 1 тонна. Экспериментальную партию замасленной окалины, отобранную из вторичных горизонтальных отстойников металлургического предприятия, доставили на промышленную площадку в евро кубе объёмом 1 м³ (рисунок 4.2).

Некоторые характеристики экспериментальной партии замасленной окалины:

- содержание воды в окалине – 10%;
- содержание масла – 15%;
- плотность – 2089 кг/м³.



Рисунок 4.2 – Замасленная окалина в количестве 1 тонна для промышленных испытаний

Для исключения неоднородного по степени увлажнения состояния произвели фильтрацию лишней воды из окалины с последующим получением однородной

пастообразной консистенции (рисунок 4.3). Однородную по консистенции замасленную окалину загрузили в металлические контейнеры и упаковали на специальной установке (рисунок 4.4) по методике из раздела 2.1.

Крупность контейнерного сыпучего материала должна быть максимально возможной для минимизации затрат на упаковку путём уменьшения доли пустот возле боковых и торцевых стенок от общего объёма загружаемого в контейнер материала. Верхний предел крупности ограничен условиями логистики ее от вагона-хоппера до колошника доменной печи в связи, с чем приближен к максимальной фракции кокса. Таким образом, в соответствии со сформулированным принципом для упаковки замасленной окалины выбрали металлический контейнер размером 85х83,4 мм.



Рисунок 4.3 – Замасленная окалина
однородной консистенции



Рисунок 4.4 – Процесс упаковки
замасленной окалины

При полном испарении влаги до содержания воды менее 1% окалина затвердевает, что затрудняет отбор необходимого объёма для её наполнения в металлический контейнер. Рекомендуется поддерживать содержание воды в окалине на уровне 10% для обеспечения однородности материала и высокой производительности наполнения контейнеров.

Для упаковки одной тонны окалины потребовалось около 1500 металлических контейнеров (рисунок 4.5).

Известно, что на металлургических предприятиях образуется замасленная окалина в количестве от 5 до 50 тыс. тонн в год. Для соответствия потребления замасленной окалины её образованию возможно увеличение производительности процесса упаковки замасленной окалины установкой автоматической линии фасовки аналогичного по консистенции пастообразного материала в металлические контейнеры. Одна автоматическая линия позволит упаковать материал предложенным способом около 7 тыс. тонн в год.



Рисунок 4.5 – Замасленная окалина, упакованная в металлические контейнеры в количестве 1 тонна

4.1.3 Способ транспортировки замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, в доменный цех металлургического предприятия

С площадки загрузки в контейнерную упаковку окалину доставили в цех подготовки агломерационной шихты (ЦПАШ) ПАО «ММК». Заданную смесь получили формированием штабеля материалов в ЦПАШ: расположением металлических контейнеров с замасленной окалиной на подошве из окатышей (рисунок 4.6 в), что предотвращает появление негативных последствий в случае разгерметизации металлического контейнера.

На этапе выгрузки замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, на окатыши повреждений упаковки или присутствия замасленной окалины вне упаковки не обнаружено. Замасленную окалину, упакованную в

металлический контейнер, вместе с окатышами погрузили в вагон-хоппер для дальнейшей транспортировки в доменный цех. Требуемую подвижность металлических контейнеров при выгрузке из вагона-хоппера в бункер добавочных материалов (рисунок 4.6 а), оснащённый вибрационным питателем, и из бункера на пластинчатый конвейер (рисунок 4.6 б) обеспечивали соотношением объемов окатышей и металлических контейнеров, равных 3 к 1.

Следов окалины, масла на вибрационном питателе не обнаружено, что означает, что замасленная окалина, упакованная в металлический контейнер, в полном объёме проходит безопасную транспортировку из производственной площадки упаковки до доменной печи.



Рисунок 4.6 – Логистика замасленной окалины (а – выгрузка из вагона-хоппера в бункер; б – выгрузка из бункера с вибрационным питателем на пластинчатый конвейер; в – выгрузка в ЦПАШ

4.2 Исследование работы доменной печи № 8 ПАО «ММК» при загрузке замасленной окалины в составе шихты

Изучением показателей работы доменной печи №8 объёмом 1370 м³, оснащённой конусным загрузочным устройством, исследовали изменение показателей хода доменного процесса при введении в состав железорудной части

шихты замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер. Замасленную окалину загружали во второй рудный скип системы загрузки РРКК↓ после агломерата и окатышей. Размещение материалов во втором рудном скипе соответствовало рисунку 4.7 и сопровождалось размещением окалины в середине объема железорудного сырья в межконусном пространстве. Согласно физическому моделированию, такое размещение обеспечивало поступление 37 % окалины в зону рудного гребня и 23 % на периферию колошника от её общего объема в подаче.

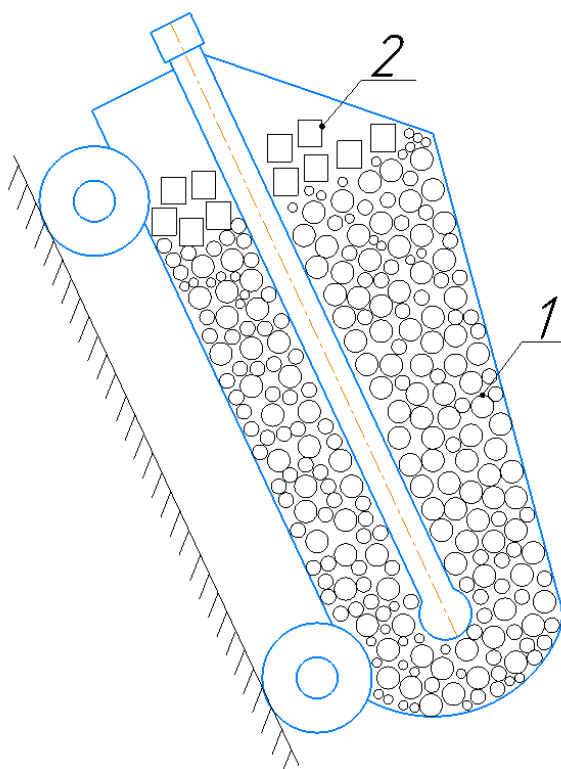


Рисунок 4.7 – схематичное размещение материалов в скипе:

1 – железорудное сырье; 2 – металлический контейнер с замасленной окалиной)

В таблицах 4.4 – 4.11 представлены усредненные данные работы доменной печи №8 в исследуемый период в следующих группах:

- основные технологические показатели;
- параметры колошниковога газа;
- параметры дутья;
- температура холодильников шахты;

- показатели качества шихтовых материалов;
- показатели газодинамического режима;
- показатели дренажной способности горна;
- результаты химического анализа продуктов плавки в исследуемый период.

В исследуемый период работы доменной печи производительность составляла 2962 - 2968 т/сутки при удельном расходе кокса, равном 399,5 - 401,3 кг/т чугуна (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Основные технологические показатели работы доменной печи № 8

Наименование показателей	Значение
Удельный расход кокса (сухого, скипового), кг/т чугуна	399,5 - 401,3
Расход коксовой фракции, кг/т чугуна	0 - 5,0
Производительность, т/сутки:	2962 - 2968
Расход, кг/т чугуна:	
сырьевых материалов	1643 - 1665
в том числе кварцита	2,9 - 1,9
Доля окатышей от ЖРС, %	29,2 - 29,3
Интенсивность хода:	
по дутью, м ³ /м ³ минуту	1,657 - 1,819
по суммарному углероду т/м ³ сутки	0,655 - 0,758
Рудная нагрузка, т/т	4,07 - 4,11
Содержание Fe в шихте, %	58,310 - 59,085
Вынос пыли, кг/т чугуна	8,5 - 13,0

Изменение технико-экономических параметров работы доменной печи в исследуемый период обусловлены совокупностью изменения факторов технологического процесса.

Наименование показателей	Значение
Расход:	
дутья, м ³ /мин	2270 - 2492
природного газа, тыс. м ³ /час	19,2 - 19,5
Степень, открытия малого снорта, %	22 - 30
Давление горячего дутья, кПа	247,0 - 259,4
Температура дутья, ⁰ C	1174 - 1176
Расход водяного пара, г/м ³	0,67 - 1,47
Содержание кислорода, %	30,85 - 31,80

Наименование показателей	Значение
Содержание фракции 0-5 мм в агломерате	7,44 - 9,49
Содержание золы в коксе	10,47 - 10,51
Холодная прочность кокса по показателям, %	
M10	7,87 - 8,19
M25	88,3 - 89,0
Горячая прочность кокса по CSR	53,10 - 55,15
Реакционная способность (CRI)	30,35 - 31,60

Незначительное повышение производительности печи в исследуемый период от 2962 до 2968 т/сутки являлось следствием разнонаправленного действия

различных параметров. В направлении уменьшения производительности действовало снижение содержания железа на 1,3 % отн. и интенсивности хода по дутью на 0,162 м³/м³ минуту. Снижению интенсивности хода по дутью на 8,9 % отн. и оказанию действия в направлении роста удельного расхода кокса способствовало повышение содержания мелкой фракции агломерата 0-5 мм на 27 % отн. Увеличивало производительность печи рост содержания кислорода в дутье на 3,1 % отн. и повышение рудной нагрузки на 0,04 т/т.

Из таблицы 4.7 видно, что в процессе работы доменной печи № 8 в рамках исследуемого периода было отмечено улучшение дренажной способности коксовой насадки в горне. Растворимость углерода в чугуна снизилась с 98,37 % до 96,04 % при увеличении индекса DMI с 121 до 167.

Таблица 4.7 – Показатели дренажной способности горна на доменной печи № 8

Наименование показателей	Значение
Расчетная вязкость шлака по степени приближения фактического коэффициента распределения серы между чугуном и шлаком к равновесной величине, Па·с	0,60 - 0,63
Количество шлака, остающегося в горне после выпуска, тонны	13,9 - 14,1
Растворимость углерода в чугуна, %	96,04 - 98,37
Индекс DMI	121 - 167
Шлак, кг/т чугуна	278 - 311

Однако, в связи с увеличением расчётной вязкости шлака с 0,60 до 0,63 Па·с, а также увеличением количества шлака с 278 до 311 кг/т чугуна, наблюдалось увеличение количества шлака, остающегося в горне после выпуска жидких продуктов плавки, с 13,9 до 14,1 т. Вырос коэффициент сопротивления шихты движению газового потока в нижней части печи на 26% отн.

Таблица 4.8 – Показатели газодинамического режима работы доменной печи № 8

Наименование показателей	Значение
Коэффициент сопротивления шихты движению газов:	
на колошнике	0,38 - 0,55
в горне	13,18 - 16,64
Выход фурменного газа, м ³ /мин	3166 - 3427

Таблица 4.9 – Температура холодильников шахты доменной печи № 8

Наименование показателей	Значение
Температура холодильников шахты, °C	
1-го ряда	43,0 - 44,7
3-го ряда	69,8 - 81,7
Среднеарифметическая температура	56,4 - 63,3

Таблица 4.10 – Результаты химического анализа продуктов плавки

Наименование показателей	Значение
Содержание в чугунах, %:	
Si	0,65 - 0,86
Mn	0,24 - 0,27
S	0,015 - 0,018
Ti	0,061 - 0,080
P	0,056 - 0,063
C	4,69 - 4,75
V	0,024 - 0,025
Содержание в шлаке, %:	
SiO ₂	39,5
Al ₂ O ₃	8,8 - 8,9
TiO ₂	0,77 - 0,79
CaO	39,7 - 40,6
MgO	9,18 - 9,31
S	0,65 - 0,66
FeO	0,28
MnO	0,21 - 0,27
CaO/SiO ₂	1,01 - 1,03

В исследуемом периоде расход природного газа увеличился с 19,2 до 19,5 тыс. м³/час (таблица 4.5), в условии уменьшения расхода дутья от 3427 до 3166 м³/мин и увеличении содержания в нём кислорода с 30,85 до 31,80 %. Наряду с ростом расхода газа увеличению содержания водорода в газовой фазе в исследуемом периоде способствовала загрузка замасленной окалины. Выделение водорода из масла окалины в газовую фазу соответствует таблице 3.3. Это сопровождалось увеличением степени использования водорода в доменной печи, которая выросла от 34,5 до 34,9 % (таблица 4.11).

Таблица 4.11 – Параметры колошникового газа доменной печи № 8

Наименование показателей	Значение
Состав колошникового газа, %:	
CO ₂	18,35 - 19,10
CO	23,35 - 24,20
H ₂	13,90 - 14,50
Степень использования, %	
CO	41,5 - 42,3
H ₂	34,5 - 34,9
Температура газа, °С:	
колошниковый	234 - 260
на периферии в шахте	491 - 560
Градиент температуры газа, °С:	
колошниковый	44 - 61
на периферии в шахте	87 - 118
Давление колошникового газа, кПа	113,8 - 130,3
T _{пер} -T _{кол}	232 - 326

Количество железа, вводимого в чугун из замасленной окалины – 0,4 т/т замасленной окалины. По результатам исследований по введению замасленной окалины в состав шихты доменной печи не наблюдали уменьшение производительности печи и рост удельного расхода кокса (акт проведения промышленных испытаний в приложении). При загрузке 10 кг/т чугуна замасленной окалины в доменные печи с КЗУ получим годовое дополнительное количество железа, входящего в продукцию металлургического предприятия,

более 14,5 тыс. т. Уменьшение выброса в окружающую среду загрязняющих отходов нефтепродуктов составит около 5,4 тыс. т/год.

4.3 Вывод по главе 4

1. Сформулированы принципы формирования смеси компонентов шихты для загрузки в колошниковое пространство при использовании в ее составе замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, обеспечивающие эффективное проведение промышленного эксперимента по ее загрузке в колошниковое пространство доменной печи № 8 ПАО «ММК».

2. Физическим моделированием оценено распределение замасленной окалины по зонам загрузки доменной печи. Рациональное распределение замасленной окалины по радиусу обеспечивали ее загрузкой в первый или второй рудный скип после железорудного сырья режима загрузки РРКК, что позволило сформировать слой в зоне рудного гребня и на периферии колошника, включающего от 60 до 77 % окалины от её общего объема в подаче.

3. Проведением промышленных испытаний по загрузке замасленной окалины, упакованной в металлические контейнеры размером 85х83,4 мм, в колошниковое пространство доменной печи № 8 ПАО «ММК» определено, что требуемую подвижность металлических контейнеров при выгрузке из бункера добавочных материалов, оснащенного вибрационным питателем, на пластинчатый конвейер обеспечивает соотношение объемов окатышей и металлических контейнеров, равных 3 к 1.

4. Исследовали показатели хода доменного процесса печи №8 ПАО «ММК» объёмом 1370 м³, оснащённой конусным загрузочным устройством, при введении в состав железорудной части шихты замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер. Замасленную окалину загружали во второй рудный скип системы загрузки РРКК↓ после агломерата и окатышей. Загрузка 1 тонны контейнеров с замасленной окалиной в зону рудного гребня и на периферию не

ухудшила ход процессов в доменной печи. По результатам исследований по введению замасленной окалины в состав шихты доменной печи не наблюдали уменьшение производительности печи и рост удельного расхода кокса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследован химический, минералогический состав, теплофизические свойства исходной замасленной окалины. В образцах определили 69,5% железа, 90% которого находилось в фазе Fe_3O_4 и 5% в фазе FeO . Кажущаяся теплоемкость составляла от 545 до 3763 Дж/(кг · °С) в зависимости от содержания в окалине воды и масла. Теплопроводность замасленной окалины, определенная путем сопоставления результатов теоретического расчета по известным методикам с экспериментальными данными в муфельной печи в температурном интервале 0-200 °С, составляла 8-10 Вт/(м · °С). Для температуры выше 600 °С ее величину приняли 0,5 - 0,7 Вт/(м · °С).

2. Установлены пределы горизонта по высоте доменной печи для начала испарения масла из окалины и температуры ее равновесия с железорудным сырьем при совместном их движении от колошника до горна. Замасленная окалина достигает температуру начала испарения масла, равную 230 °С на высоте от 87 % до 94 % от оси фурменного очага и температуры равновесия с железорудным сырьем в интервале 912-932 °С в зависимости от содержания воды в окалине.

3. Исследовано сопротивление деформации металлического контейнера размером 85х83,4 мм с замасленной окалиной в холодном состоянии и после восстановления в среде водорода при температуре 700 °С. Минимальная предельная нагрузка металлической упаковки с замасленной окалиной в холодном состоянии, равная 986 кПа, превышает в 70 раз нагрузку, которую испытывает в доменной печи порция шихты при размещении на ней материалов соответствующей массе одной подачи. Предельная нагрузка металлической упаковки с замасленной окалиной после восстановления в среде водорода, равная 17632 кПа, приближена к предельной нагрузке для агломерата и превышает предельную нагрузку окатышей более чем в 2 раза.

4. Физическим моделированием установлено влияние продуктов разложения замасленной окалины на состав колошниковой пыли, доменных

шламов и шламовой воды. В лабораторных экспериментах распределение масла было следующим, % от исходного количества:

- 74,8% разложилось на слое железорудного сырья, соответствующего трем подачам;

– 9,1% перешло в колошниковая пыль;

– 15,9% перешло шлам вакуумнофильтрационной установки;

– масло отсутствует в воде мокрой газоочистки;

– 0,2% (30 мг) масла проходит мокрую газоочистку в форме аэрозоля.

5. Установлен химический состав парогазовой смеси после деструкции масла на слое железорудного сырья при их нагреве. Основными компонентами газовой смеси являются водород H_2 (52,53-90,51%), метан CH_4 (6,81-33,20%), монооксид углерода CO (2,32-13,20%) и диоксид углерода CO_2 (0,22-0,76%). Суммарное содержание остальных компонентов газовой фазы во всех пробах не превышает 0,44%. Определено количество бензо(а)пирена до и после водной газоочистки в пересчёте на объём колошникового газа, которое составило 0,000097 мг/м³ и 0,000032 мг/м³ соответственно. Данный результат в несколько раз меньше предельно допустимой концентрации (ПДК) бензо(а)пирена в воздухе рабочей зоны в соответствии с ГН 2.2.5.3532-18 (гигиенические нормативы «Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны») – не более 0,00015 мг/м³.

6. Выявлены пути повышения степени утилизации масла из замасленной окалины в доменной печи. Лабораторными исследованиями установлено, что, нагрев замасленной окалины совместно с аммиачной селитрой с расходом 40 г селитры на 100 г окалины обеспечивает сгорание 75 % масла в металлическом контейнере. Таким образом, если учесть, что 50 % - 74,8 % паров масла разлагается в процессе фильтрации его через слой шихтовых материалов, располагающихся над горизонтом начала его испарения, то общая степень сгорания и разложения масла достигает 93 %, что обеспечит минимальное остаточное содержание паров масла в колошниковом газе, равное 0,00006%.

7. Лабораторными экспериментами на модели двухконусного загрузочного устройства, изготовленной в масштабе 1:35 по отношению к линейным размерам КЗУ доменной печи № 8 ПАО «ММК» объёмом 1370 м³, определено, что загрузка окалины в первый или второй рудный скип после железорудного сырья обеспечивает формирование слоя в зоне рудного гребня и на периферии колошника, включающего от 60 до 77 % контейнеров от их расхода.

8. Промышленными испытаниями по загрузке замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, в доменную печь № 8 ПАО «ММК» установлено:

- размещение металлических контейнеров с замасленной окалиной на подошве из окатышей в ЦПАШ предотвратило появление негативных последствий в случае разгерметизации металлического контейнера;

- соотношение объемов окатышей и металлических контейнеров, равных 3 к 1, обеспечивало требуемую подвижность смеси при выгрузке их из бункера добавочных материалов, оснащенного вибрационным питателем, на пластинчатый конвейер;

- загрузка 1 тонны контейнеров с замасленной окалиной в зону рудного гребня и на периферию не ухудшила ход процессов в доменной печи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорович, К.В. Современное состояние черной металлургии и направления ее развития в цифровой экономике / К.В. Григорович // XV международный конгресс сталеплавателей: Сборник трудов, к 100-летию Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» и 380-летию российской металлургии, Тула, 15–19 октября 2018 года. – 2018. – Том №1. – С. 42-59.
2. Леонтьев, Л.И. Проблемы развития металлургической отрасли для обеспечения технологического суверенитета России с учётом состояния минерально-сырьевой базы / Л. И. Леонтьев, О. В. Заякин, А. И. Волков // Вестник Российской академии наук. – 2023. – Т. 93, № 7. – С. 631-645.
3. Преимущества и риски работы доменных печей с высокой интенсивностью / С.А. Загайнов, С.В. Филатов, С.В. Мясоедов, Л.Ю. Гилева, В.Н. Титов // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2018. – №61(10). – С. 760-765.
4. Разработка методики анализа процессов восстановления оксидов железа / С.В. Филатов, С.А. Загайнов, Л.Ю. Гилева, К.Б. Пыхтеева // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2015. – №58(9). – 658-661.
5. Леонтьев, Л.И. Фундаментальные исследования как основа создания новых материалов и технологий в области металлургии. Часть 1 / Л.И. Леонтьев, К.В. Григорович, М.В. Костина // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2016. – Т. 59. № 1. – С. 11-22.
6. Дмитриев, А.Н. Взаимосвязь металлургических характеристик спеченных железорудных материалов и кокса с показателями доменной плавки / А.Н. Дмитриев, Г.Ю. Витькина, Р.В. Алекторов. – Екатеринбург: Общество с ограниченной ответственностью "ИЗДАТЕЛЬСТВО АМБ", 2025. – 280 с.
7. Дмитриев, А.Н. Математическое моделирование доменного процесса / А.Н. Дмитриев, К. Чэнь, М.О. Золотых, Г.Ю. Витькина. – 2-е издание,

переработанное и дополненное. – Екатеринбург: Общество с ограниченной ответственностью "ИЗДАТЕЛЬСТВО АМБ", 2023. – 232 с.

8. Рощин, В.Е. Твердофазное предвосстановление железа - основа безотходных технологий переработки комплексных руд и техногенных отходов / В. Е. Рощин, С. П. Салихов, А. Д. Поволоцкий // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Metallургия. – 2016. – Т. 16, № 4. – С. 78-86.

9. Кинетический анализ концентраций микропримесей в газовой атмосфере шахты доменной печи при утилизации вторичного сырья / Н.В. Вдовыченко, Л.Е. Дурова, А.Л. Петелин, Ю.С. Юсфин, А.Я. Травянов // Известия высших учебных заведений. Черная Metallургия. – 2012. – № 55(7). – С. 12-14.

10. Леонтьев, Л.И. Переработка и утилизация техногенных отходов металлургического производства / Л.И. Леонтьев, В.И. Пономарев, О.Ю. Шешуков // Экология и промышленность России. – 2016. – Т. 20. № 3. – С. 24-27.

11. Переработка техногенных отходов / Л.А. Смирнов, Ю.В. Сорокин, Н.М. Снятиновская, Н.И. Данилов, А.Ю. Еремин. – Екатеринбург: ООО «УИПЦ», 2012. – 606 с.

12. Оценка формы зоны вязкопластичных масс железорудных материалов в доменной печи методом математического моделирования / О.П. Онорин, Н.А. Спирин, В.В. Лавров, И.Е. Косаченко, В.Ю. Рыболовлев // Известия высших учебных заведений. Черная Metallургия. – 2013. – №56(6). – С. 24-29.

13. Нестационарный теплообмен в зоне расплава и особенности переходных процессов в доменной печи / Ю.Г. Ярошенко, В.С. Швыдкий, Н.А. Спирин, В.В. Лавров, В.Ю. Носков // Известия высших учебных заведений. Черная Metallургия. – 2015. – №58(9). – С. 672-676.

14. Григорович, К.В. Современное сталеплавильное производство, тенденции и вызовы / К.В. Григорович // В сборнике: "Физико-химические основы металлургических процессов" имени академика А.М. Самарина. Сборник статей Международной научной конференции. Посвящается 70-летию ИМЕТ УрО РАН. – 2025. – С. 31-45.

15. Спирин, Н.А. Инновационные технологии ресурсов и энергосбережения в доменном производстве / Н.А. Спирин, Ю.Г. Ярошенко, А.Н. Дмитриев // Современные научные достижения металлургической теплотехники и их реализация в промышленности. – Екатеринбург: Межрегиональный издательский центр. – 2015. – С. 138-144.
16. Смирнов, Л.А. Качество железорудного сырья - залог высокой производительности и эффективности доменных печей / Л.А. Смирнов, В.А. Кобелев // Деловая слава России. – 2015. – № 48. – С. 55.
17. Эволюция схем теплообмена в доменной печи / Ю.Г. Ярошенко, Н.А. Спирин, В.С. Швыдкий, Я.М. Гордон, В.В. Лавров // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2016. – № 59(8). – С. 523-530.
18. Металлургия железа и чугуна: сырьевое и технологическое обеспечение, логистика, прогнозы развития / О.В. Голубев, С.В. Неделин, Г.В. Торохов, А.Я. Травянов, П.И. Черноусов // XVII международный конгресс сталеплавыльщиков и производителей металла «от руды до стали». – 2023. – С. 26-34.
19. Применение оксида бора и его соединений в металлургии чугуна и стали / А.А. Бабенко, Л.А. Смирнов, А.А. Акбердин, В.И. Жучков, А.В. Сычев // XVII международный конгресс сталеплавыльщиков и производителей металла «от руды до стали». – 2023. – С. 196-200.
20. Печенская-Полищук, М.А. Особенности развития черной металлургии в России и мире в 2000-2019 гг / М.А. Печенская-Полищук, М.К. Малышев // Проблемы прогнозирования. – 2022. – № 1(190). – С. 125-135.
21. Лисин, В.С. Стратегические ориентиры экономического развития черной металлургии в современных условиях: монография / В.С. Лисин. – Москва: Экономика, 2005 – 403 с..
22. Bulanov, V.Ya. The use of oil-bearing scale / V.Ya. Bulanov, L.V. Vaulin // Metallurgist. – 2002. – Vol. 46, № 1-2. – P. 3-6. – DOI: 10.1023/A:1015617629280.

23. Kumar, D.S. Development and use of mill scale briquettes in BOF / D.S. Kumar, R Sah, V.R. Sekhar, S.C. Vishwanath // *Ironmak Steelmak.* – 2017. – № 44. – P. 134-139.
24. A novel technique for making cold briquettes for charging in blast furnace / M.K. Mohanty, S. Mishra, B. Mishra, S. Sarkar, S.K. Samal // *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* – 2016. – №115. – P. 12-20.
25. Mill scale: a potential raw material for iron and steel making / D. Paswan, M. Malathi, R.K. Minj, D. Bandopadhyay // *Steel World.* – 2015. – № 21. – P. 54–56.
26. Анализ современного состояния добычи и переработки железных руд и железорудного сырья в Российской Федерации / Т.И. Юшина, И.М. Петров, Г.И. Авдеев, В.С. Валавин // *Горный журнал.* – 2015. – № 1. – С. 41-47.
27. Архипов, Г.И. Дальневосточная черная металлургия: железорудносырьевая база и возможности развития / Г. И. Архипов. – Хабаровск: Институт горного дела ДВО РАН, 2005. – 234 с.
28. Курунов, И.Ф. Доменное производство Китая, Японии, Северной Америки, Западной Европы и России / И.Ф. Курунов // *Металлург.* – 2010. – № 2. – С. 69-77.
29. Булатов, К. В. Перспективы развития технологий переработки отходов черной металлургии / К.В. Булатов, Г.И. Газалеева // *Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований: труды V Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых «Техноген-2021».* – 2021. – С. 21-33.
30. Research on the Chemical Characterization of the Oily Mill Scale for Natural Resources Conservation / D.A. Iluțiu-Varvara, C. Aciu, E.M. Pică, C. Sava // *10th International Conference Interdisciplinarity in Engineering.* – 2017. – P. 439-443. – DOI 10.1016/j.proeng.2017.02.413.
31. An Innovative Method of Converting Ferrous Mill Scale Wastes into Superparamagnetic Nanoadsorbents for Water Decontamination / A.M. Predescu, E. Matei, A.C. Berbecaru, A.M. Râp, M.G. Sohaciu; C. Predescu, R. Vidu // *Materials.* – 2021. – № 14. – P. 2539.

32. Recycling of steel plant mill scale via iron ore sintering plant / T. Umadevi, A. Brahmacharyulu, P. Karthik, P.C. Mahapatra, M. Prabhu, M. Ranjan // *Ironmak Steelmak.* – 2012. – № 39. – P. 222–227.
33. Китаев, Б.И. Теплотехника доменного процесса / Б.И. Китаев, Ю.Г. Ярошенко, Е.Л. Суханов. – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
34. Бабошин, В.М. Теплофизические свойства топлив и шихтовых материалов черной металлургии: Справочник / В. М. Бабошин. – М.: Металлургия, 1982. – 152 с.
35. Техногенное минеральное сырье Урала / В.А. Перепелицын, В.М. Рытвин, В.А. Коротеев, А.Б. Макаров, В.Г. Григорьев, С.И. Гильварг, В.А. Абызов, А.Н. Абызов., Ф.А. Табулович. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. – 332 с.
36. Yang, Q. EAF smelting trials of waste-carbon briquettes at Avesta works of Outokumpu stainless AB for recycling oily mill scale sludge from stainless steel production / Q. Yang, N. Holmberg, B. Bjorkman // *Steel Res.* – 2009. – № 80. – P. 422-428.
37. Курунов, И.Ф. Теплотехнический и термодинамический анализ вдувания в горн доменной печи замасленной окалины в составе комбинированного жидкого топлива / И.Ф. Курунов, В.А. Арутюнов, Д.Н. Тихонов // *Черная металлургия. Бюл. ин-та «Черметинформация».* – 2004. – № 8. – С. 34-39.
38. Савчук, Н.А. Доменное производство на рубеже XXI века / Н.А. Савчук, И.Ф. Курунов. – Новости черной металлургии за рубежом, 2000. – 42 с.
39. Ласковнев, А.П. Использование железосодержащих материалов с органическими загрязнителями в качестве шихты при выплавке серых чугунов / А.П. Ласковнев, А.И. Гарост // *Известия Национальной академии наук Беларуси.* – 2016. – № 1. – С. 62-74.
40. Analysis of methods for processing oily mill scale and oily sludge for iron and steel production / Yu.V. Somova, T.V. Sviridova, P.A. Alekseeva, E.A. Nekarov, D. Schwabecher // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Krasnoyarsk, Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and*

Engineering. – 2021. – Volume 839. – P. 42046. – DOI 10.1088/1755-1315/839/4/042046.

41. Shatokha, V.I. Utilising of the oiled rolling mills scale in iron ore sintering process / V.I. Shatokha, O.O. Gogenko, S.M. Kripak // Resources, Conservation and Recycling. – 2011. – № 55(4). – P. 435–440.

42. Khamidullin, R.N. Separation of Oily Mill Scale Into Components / R.N. Khamidullin, M.Yu. Velichko, M.V. Grishchenko // Metallurgist. – 2024. – Vol. 67, № 9-10. – P. 1570-1575.

43. Меркулов, А.Ю. Способы утилизации шламов и окалины / А.Ю. Меркулов, С.С. Кондаков // Тенденции развития современной науки: сборник трудов научно-практической конференции студентов и аспирантов Липецкого государственного технического университета. – 2023. – С. 696-699.

44. Hydrometallurgical Processes for the Recovery of Metals from Steel Industry By-Products: A Critical Review / K. Binnemans, P.T. Jones, Á. Manjón Fernández, V. Masaguer Torres // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2020. – Vol. 6, №4. – P. 505-540. – DOI 10.1007/s40831-020-00306-2.

45. Studying the physicalchemical properties of alloyed metallurgical waste as secondary resourcesaving raw materials / S. Hryhoriev, A. Petryshchev, N. Sinyaeva, A. Yurchenko, O. Sklyar, S. Kvitka, V. Borysov, V. Vlasiuk, B. Tsymbal, S. Borysova // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2018. – № 4(94). – P. 43–48.

46. Пат. 2730304 С1 РФ, МПК F23G 7/05, F23G 5/027. Способ утилизации масло-нефте содержащих отходов, замасленной окалины, отходов коксохимического производства / И.Ш. Хуснутдинов, С.И. Хуснутдинов, А.А. Алексеева, В.Ю. Бажин, О.А. Дубовиков, Л.Ш. Иоганн. Заявл. 19.03.2019; опубл. 21.08.2020. Бюл. №24.

47. Пат. 1407979 А1 СССР, МПК С22В 1/14. Шихта для утилизации замасленной окалины при агломерации / А.А. Готовцев, Ю.Г. Ефименко, А.В. Кабанов, Ю.И. Коваль, И.М. Сальников, Е.Я. Стольберг, Ю.А. Хватов. Заявл. 13.05.1986; опубл. 07.07.1988. Бюл. №25.

48. Исследование физико-химических характеристик прокатной окалины и обезвоженного шлама газоочистки кислородно-конвертерного производства / А.Е. Аникин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева, Э.Р. Шагиев // Перспективы развития технологии переработки углеводородных и минеральных ресурсов: Материалы X Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – 2020. – С. 23-26.

49. Efficient production of ferrous sulfate from steel mill scale waste / L.M. Furmanski, T.G. Muller, Ju.B. Nuernberg, M.A. Martins, Â.B.C. Arnt, M.R. da Rocha, A. Zaccaron, M. Peterson // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2024. – № 10(3). – P. 1783-1794.

50. Технологическое моделирование совместного выщелачивания замасленной прокатной окалины и красного шлама / И.Н. Танутров, М.Н. Свиридова, Ю.А. Чесноков, Л.А. Маршук // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2020. – Том № 63, № 11-12. – с. 891-898.

51. Studies of the possibility of improving the quality of iron ores and processing of technogenic composite iron-containing waste of metallurgical production / D. Yessengaliev, M. Mukhametkhan, Ye. Mukhametkhan, G. Zhabalova, B. Kelamanov, O. Kolesnikova, B. Shyngysbayev, L. Aikozova, K. Kaskataeva, Y. Kuatbay // Journal of Composites Science. – 2023. – № 7(12). – с. 501.

52. Особенности металлизации окалины техногенного происхождения и возможные пути повышения её эффективности / О.Ю. Шешуков, М.А. Михеенков, Д.К. Егизарьян, Л.Б. Ведмидь // Сборник трудов 16 международного конгресса сталеплавателей и производителей металлов. – 2021. – с. 347-352.

53. Технология переработки нефтесодержащей окалины прокатных производств АО "Северсталь" / Е.М. Булыжев, В.Н. Кокорин, П.В. Еменев, В.Ф. Григорьев // Металлургия: технологии, инновации, качество: труды XX Международной научно-практической конференции – Новокузнецк: Сибирский государственный индустриальный университет, 2017. – С. 413-415.

54. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Iron and Steel Production / M. Remus, M.A.A. Monsonet, S. Roudier, L.D. Sancho // Luxemburg: Publications office of the European Union. – 2013. – 627 P.
55. Molgaard, J. Thermal conductivity of magnetite and hematite / J. Molgaard, W.W. Smeltzer // J. Appl. Physics. – 1971. – № 42(9). – P. 3644–3647.
56. Теоретические основы утилизации замасленной окалины / А.А. Володин, Н.А. Падалка, В. Н. Савченко, В. П. Падалка // Металлургия XXI столетия глазами молодых: материалы VIII Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов – Донецк: Донецкий национальный технический университет. – 2022. – С. 35-39.
57. Хамидуллин, Р.Н. Разделение замасленной окалины на компоненты / Р.Н. Хамидуллин, М.Ю. Величко, М.В. Грищенко // Metallurg. – 2023. – № 10. – С. 118-121.
58. Волков, Ю.П. Технолог-доменщик: справочник / Ю.П. Волков, Л.Я. Шпарбер, А.К. Гусаров – М.: Металлургия, 1986. – 262 с.
59. Сибагатуллин, С.К. Технологические решения для оптимальной реализации доменного процесса / С.К. Сибагатуллин, А.С. Харченко, В.А. Бегинюк // Metallurg. – 2014. – № 4. – С. 64-70.
60. Reduction characteristics of oily hot rolling mill sludge by direct reduced iron method / J.W. Park, J.C. Ahn, H. Song, K. Park, H.S. Shin, J. Ahn // Resour. Conserv. Recycl. – 2002. – № 2(34). – P. 129.
61. Recycling oil and steel from grinding swarf / J.I. Chang, J.J. Lin, J.S. Huang, Y.M. Chang // Resour. Conserv. Recycl. – 2006. – № 2 (49). – P. 191.
62. Аздоева, О.В. О применении замасленной окалины в составе оксидоуглеродных брикетов / О.В. Аздоева, И.Л. Гоник // Сборник научных трудов SWorld. – 2013. – Т. 16. – № 4. – С. 43-47.
63. Оганян, Л.А. Технология получения комплексного металлургического сырья из железо- и углеродосодержащих отходов / Л.А. Оганян, С.Н. Федосеев // Современное состояние и проблемы естественных наук: сборник трудов

всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов – Томск: ТПУ. – 2014. – С. 274-277.

64. Использование микробного потенциала для очистки замасленной окалины / И.А. Борзенков, М.В. Журина, А.Л. Тарасов, С.С. Беляев, В.Г. Дюбанов // Прикладная биохимия и микробиология. – 2014. – Т. 50. – № 3. – С. 304.

65. Утилизация нефтесодержащей окалины прокатных производств / Е.М. Булыжев, В.Н. Кокорин, П.В. Еменев, В.Ф. Григорьев // Вестник горно-металлургической секции Российской академии естественных наук. Отделение металлургии. – 2017. – № 39. – С. 218-221.

66. Неменов, А.М. События в цифрах и фактах / А.М. Неменов // Металлург. – 2016. – № 9. – С. 104-112.

67. Пат. № 2348707 С1 РФ, МПК С22В 7/00, С22В 4/06. Способ извлечения металлов из замасленной окалины / С.В. Дигонский, В.В. Тен. Заявл. 10.07.2007; опубл. 10.03.2009; Бюл. № 7.

68. Структура, морфология и магнитные свойства нанопорошков гематита и маггемита, полученных из прокатной окалины / Д.Б. Каргин, Ю.В. Конюхов, А.Б. Бисекен, А.С. Лилеев, Д.Ю. Карпенков // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2020. – Т. 63. – № 2. – С. 146-154.

69. Добровольский, И.П. Перспективная технология переработки шламов конверторного производства стали и замасленной окалины / И.П. Добровольский, П.Н. Рымарев // Вестник Челябинского государственного университета. – 2010. – № 8(189). – С. 40-45.

70. Аникин, А.Е. Исследование физико-химических характеристик оксиджелезосодержащего техногенного сырья / А.Е. Аникин, Г.В. Галевский, В.В. Руднева // Черная металлургия. Бюллетень научнотехнической и экономической информации. – 2018. – № 9. – С. 107–112.

71. Юсфин, Ю.С. Металлургия железа: учебник для вузов / Ю.С. Юсфин, Н.Ф. Пашков. – М.: Металлургия, 2007. – 320 с.

72. Мовчан, В.П. Промышленные испытания технологии производства железорудных окатышей с добавлением замасленной окалины прокатных цехов / В.П. Мовчан, Н.Д. Ванюкова, Д.А. Ковалёв // Горн. журн. – 2001. – № 9. – С. 68-70.

73. Малышев, С.Н. Комплексный доклад о состоянии окружающей среды Челябинской области в 2004 году / С.Н. Малышев, О.А. Черноволова, Н.Т. Шеремет. – Челябинск: Гл. упр. природ. ресурсов и охраны окружающей среды МПР России по Челяб. обл., 2005. – 222 с.

74. Шешуков, О.Ю. Влияние давления прессования на восстановление оксидов железа техногенного происхождения / О.Ю. Шешуков, М.А. Михеенков, И.В. Некрасов // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР. Екатеринбург: ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения РАН. – 2020. – С. 472-474.

75. Родзевич, А.П. Физико-химические основы металлургических процессов: учебное пособие / А.П. Родзевич. – Юргинский технологический институт. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 298 с.

76. Переработка и возврат в производство замасленной окалины / Д.В. Сталинский, А.М. Касимов, А.З. Рыжавский, В.А. Ботштейн // Экология и промышленность. – 2014. – № 4(41). – С. 70-74.

77. Управление опасными промышленными отходами. Современные проблемы и решения: монография / А.М. Касимов, Л.Л. Тобажнянский, В.И. Тошинский, Д.В. Сталинский. – Х.: НТУ «ХПИ», 2009. – 500 с.

78. Перспективные технологии переработки металлургической окалины / И.П. Добровольский, Н.В. Старикова, М.В. Волкова, П.Н. Рымарев // Вестник Челябинского государственного университета. – 2007. – № 6. – С. 137-140.

79. Переработка и утилизация промышленных отходов Челябинской области / И.П. Добровольский, И.Я. Чернявский, А.Н. Абызов, Ю.Е. Козлов. – Челябинск : ЗАО "Челяб. межрайон. тип.", 2000. – 256 с.

80. Ровин, С.Л. Новая концепция рециклинга дисперсных железосодержащих отходов / С.Л. Ровин, Л.Е. Ровин // Труды 10 Международной

научно-практической конференции «Прогрессивные литейные технологии», Москва, НИТУ «МИСиС». – 2020. – с. 238-243.

81. Рециклинг замасленной окалины с использованием микробной субстанции / В.П. Корнеев, И.А. Борзенков, В.Г. Дюбанов, Л.И. Леонтьев // Металлы. – 2015. – № 1. – С. 8 - 13.

82. Гаврилова, Т.О. Анализ методов переработки замасленных железосодержащих шламов / Т.О. Гаврилова // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых. – М.: ИПКОН РАН. – 2008. – С. 257 – 260.

83. Вдувание комбинированного топлива из маслоотходов и замасленной окалины в доменную печь / И.Ф. Курунов, А.Л. Петелин, Д.Н. Тихонов, С.Ф. Ерохин // Metallurg. – 2004. – № 7. – С. 33 – 35.

84. Утилизация промасленной окалины / И.В. Тартынов, С.Н. Вагонов, Ю.И. Остроумов, А.Н. Забокрицкий // Научно-технический прогресс в чёрной металлургии: I Международная научно-техническая конференция. – Череповец: Череповецкий государственный университет. – 2013. – С. 325-332.

85. Танутров, И.Н. Новая технология совместной переработки техногенных отходов / И.Н. Танутров, М.Н. Свиридова, А.Н. Савеня // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2013. – № 1. – С. 21-26.

86. Синицын, Н.Н. Экспериментальное исследование кипения замасленной окалины / Н.Н. Синицын, С.Р. Дмитриева, Е.А. Сорокин // Теоретические и практические аспекты развития современной науки: Материалы Международной научно-практической конференции, Нефтекамск. – 2022. – С. 96-100.

87. Синицын, Н.Н. Теплофизические процессы при движении одно- и многокомпонентных одиночных частиц из различных материалов в газовом потоке и защита окружающей среды: дис. ... д-ра техн. наук / Н.Н. Синицын. – Череповец, 2001. – 477 с.

88. Синицын, Н.Н. Исследование температурного поля плоского слоя замасленной окалины при испарении влаги / Н.Н. Синицын, А.В. Маслаков, С.Р. Дмитриева // Проблемы и перспективы развития науки и образования в XXI веке:

Материалы Международной научно-практической конференции, Нефтекамск. – 2022. – С. 90-93.

89. Перспективные методы рециклинга железосодержащих техногенных отходов металлургической промышленности / В.Г. Дюбанов, П.И. Грудинский, Д.В. Зиновеев, В.П. Корнеев // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2016. – № 1. – С. 35-40.

90. Андреев, А.С. Разработка установки по исследованию плоского слоя замасленной окалины / А.С. Андреев, А.В. Маслаков, С.Р. Дмитриева // Проблемы и перспективы развития науки и образования в XXI веке: Материалы Международной научно-практической конференции, Нефтекамск. – 2022. – С. 42-46.

91. Танутров, И.Н. Направления совершенствования способов переработки техногенных отходов Уральского региона / И.Н. Танутров, М.Н. Свиридова // Экология и промышленность России. – 2015. – Т. 19. – № 8. – С. 31-35.

92. Совместное водное выщелачивание красного шлама и замасленной окалины / И.Н. Танутров, М.Н. Свиридова, В.В. Кашин, А.Н. Савеня // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2012. – № 3. – С. 20-25.

93. Максимов, Е.А. Утилизация и переработка отходов прокатных и трубопрокатных цехов металлургических заводов / Е.А. Максимов, В.И. Васильев // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2016. – № 3(1395). – С. 99-107.

94. Горшкова, О.С. Перспективы утилизации окалины прокатных производств / О.С. Горшкова, В.И. Матюхин // Металлургия: технологии, инновации, качество: труды XX Международной научно-практической конференции: в 2 частях, Новокузнецк. – 2017. – С. 406-409.

95. Пат. № 2221084 С2 РФ, МПК С23G 5/00. Способ очистки замасленной окалины и устройство для его реализации / А.А. Евдокимов, В.М. Смолянов, А.В. Журавлев. Заявл. 26.02.2002; опубл. 10.01.2004; Бюл. № 1.

96. Пат. № 2080397 С1 РФ, МПК С22В 1/248. Способ утилизации мелкой замасленной окалины / С.Л. Орлов. Заявл. 22.03.1995; опубл. 27.05.1997.

97. Корнеев, В.И. Красные шламы: свойства, складирование, применение / В.И. Корнеев, А.Г. Сусс, А.И. Цеховой. – М.: Metallurgy, 1991. – 143 с.
98. Обзор мировой практики переработки красных шламов. Ч. 1. Пирометаллургические способы / Л.И. Леонтьев, В.Г. Дюбанов, Д.В. Зиновьев, Д.И. Грудинский // Известия вузов. Черная металлургия. – 2018. – № 11 (61). – С. 843–858.
99. Анализ технико-экономических показателей пирометаллургической схемы совместной переработки красных шламов и окалины / Ю.А. Чесноков, Л.А. Маршук, И.Н. Танутров, М.Н. Свиридова // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 2020. – Т. 76. – № 1. – С. 68–74.
100. Пирометаллургическая схема совместной переработки красных шламов и прокатной окалины / Ю.А. Чесноков, Л.А. Маршук, И.Н. Танутров, М.Н. Свиридова // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований: труды V Конгресса с международным участием и Конференции молодых ученых «Техноген-2021». – 2021. – С. 415–419.
101. Исследования для разработки перспективной технологии совместной утилизации техногенных отходов / И.Н. Танутров, М.Н. Свиридова, С.А. Лямкин, Ю.А. Чесноков, Л.А. Овчинникова, Л.А. Маршук // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований "Техноген-2019". – 2019. – С. 401–405.
102. Kurunov, I. Recycling of fine oily scale by injection into blast furnace / I. Kurunov, D. Tikhonov, A. Kononov // 5th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking, ICSTI 2009, Shanghai. – 2009. – P. 758–761.
103. Моделирование совместного выщелачивания красного шлама и замасленной прокатной окалины / И.Н. Танутров, С.О. Потапов, М.Н. Свиридова, С.А. Лямкин, Ю.А. Чесноков, Л.А. Маршук // Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР. Екатеринбург. – 2020. – С. 518–521.

104. Свойства материалов для перспективной технологии совместной утилизации техногенных отходов / И.Н. Танутров, М.Н. Свиридова, С.А. Лямкин, Ю.А. Чесноков, Л.А. Овчинникова, Л.А. Маршук // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т. 58. – № 6. – С. 97-103.

105. Пат. № 2772777 С1 РФ, МПК С22В 7/02, С22В 4/06. Способ переработки замасленной окалины / И. В. Павлов, М. В. Павлов, В. Ф. Павлов, В. Ф. Шабанов. Заявл. 23.09.2021; опубл. 25.05.2022; Бюл. № 15.

106. Новицкий, Н.А. Использование замасленной окалины для производства оксидоугольных брикетов / Н.А. Новицкий, В.А. Соловьев, И.Л. Гоник // XVII Региональная конференция молодых исследователей Волгоградской области. – 2013. – С. 96-97.

107. Промтов, М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов / М.А. Промтов // Вестник ТГТУ. – 2008. – Т. 14. – №4. – С. 861–869.

108. Промтов, М.А. Основы метода расчета роторного импульсно-кавитационного аппарата / М.А. Промтов // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2004. – Т. 10. – № 1-1. – С. 149-154.

109. Пат. № 2393923 С1 РФ, МПК В03В 9/06, С22В 7/00. Способ переработки замасленной прокатной окалины и замасленных шламов металлургического производства / В.Х. Валеев, И.В. Зюзина, В.Ф. Колесников, Ю.В. Сомова, В.Д. Черчинцев. Заявл. 11.06.2009; опубл. 10.07.2010; Бюл. № 19.

110. Пат. № 2279491 С2 РФ, МПК С22В 1/00, С22В 7/00. Способ подготовки замасленной окалины к переработке / А.С. Дегай, М.В. Зуев, А.Л. Засухин. Заявл. 08.07.2004; опубл. 10.07.2006; Бюл. № 19.

111. Решетников, А.Д. Переработка замасленной окалины / А.Д. Решетников, В.Г. Михайлов // Металлургия и химия. Тенденции развития современной науки: Материалы научной конференции студентов и аспирантов Липецкого государственного технического университета. – 2018. – С. 192-195.

112. Пат. № 2078441 С1 РФ, МПК С22В 1/16. Способ утилизации отходов листопрокатного производства, содержащих смесь замасленной окалины с водой /

В. Н. Пименов, В. Я. Тишков, П. В. Мельников. Заявл. 12.04.1994; опубл. 27.04.1997.

113. Пат. № 2106891 С1 РФ, МПК В01Д 21/00, С02F 1/00, С02F 1/40. Способ утилизации отходов прокатного производства / В.Н. Пименов, П.В. Мельников, Н.А. Архипов. Заявл. 20.08.1996; опубл. 20.03.1998.

114. Пат. № 2241761 С1 РФ, МПК С21В 5/00. Способ утилизации замасленной окалины / В.С. Лисин, В.Н. Скороходов, И.Ф. Курунов. Заявл. 25.11.2003; опубл. 10.12.2004; Бюл. № 34.

115. Пат. № 2281336 С2 РФ, МПК С21В 5/00. Способ утилизации крупной замасленной окалины / И.Ф. Курунов, Е.А. Самсиков, С.Ф. Ерохин, Д.Н. Тихонов. Заявл. 11.06.2004; опубл. 10.08.2006; Бюл. №1.

116. Патент на полезную модель № 174841 U1 РФ, МПК С22В 1/00. Устройство для очистки окалины от масляных загрязнений / В.В. Минаков, Ю.В. Алешина, А.А. Алешина. Заявл. 15.03.2017; опубл. 03.11.2017; Бюл. № 31.

117. Патент № 2541217 С1 РФ, МПК С21В 5/00. Способ утилизации замасленной окалины / А.С. Вусихис, В.С. Гуляков, Д.З. Кудинов, С.Г. Чиргин. Заявл. 12.08.2013; опубл. 10.02.2015; Бюл. №4.

118. Патент № 2574929 С2 РФ, МПК С21В 15/00, В22F 8/00. Способ переработки замасленной окалины в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) / П.В. Переладов, А.А. Сбоев. Заявл. 23.05.2014; опубл. 10.02.2016; Бюл. № 33.

119. Окалиноуглеродный брикет – шихтовый материал для производства чугуна / И.Л. Гоник, Л.В. Палаткина, О.П. Бондарева, Н.А. Новицкий, Г.В. Бабин, А.М. Зубашенко // Известия ВолгГТУ. – 2015. – № 8 (168). – С. 150–151.

120. О применении замасленной окалины в составе окалиноуглеродного брикетированного шихтового материала / И.Л. Гоник, О.П. Бондарева, Э.В. Седов, А.С. Саяпин, О.А. Петренко // Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2023. – № 7(278). – С. 52-55.

121. Зюбан, Н.А. Технологические свойства брикетированного шихтового материала из железосодержащих отходов / Н.А. Зюбан, И.Л. Гоник, Н.А. Новицкий

// Известия Волгоградского государственного технического университета. – 2014. – № 9(136). – С. 138-140.

122. Гоник, И.Л. Оксидоуглеродный брикет - современный способ переработки железосодержащих металлургических отходов / И.Л. Гоник, Н.А. Зюбан, Н.А. Новицкий // Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов. «Техноген – 2012». – 2012. – С. 259-261.

123. Федосеев, С.Н. Комплексная переработка отходов железа предприятий черной металлургии / С.Н. Федосеев // Современное состояние и проблемы естественных наук: сборник трудов всероссийской научнопрактической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов: ТПУ. – 2014. – С. 244-247.

124. Гоник, И.Л. Использование замасленной окалины для производства брикетированного шихтового материала / И.Л. Гоник, Н.А. Новицкий, В.А. Соловьев // Черные металлы. – 2013. – № 7(979). – С. 20-22.

125. Першин, С.Н. Использование органических связующих веществ в брикетировании шихты, состоящей из замасленной окалины и пыли газоочисток электросталеплавильного производства / С.Н. Першин, М.В. Грищенко, Г.Д. Терехин // Перспективы развития, совершенствования и автоматизации высокотехнологичных производств: Иркутск. – 2025. – С. 97-101.

126. Котенёв, В.И. Брикет из мелкодисперсных отходов металлургического и коксохимического производств — экономически выгодная замена традиционной шихты металлургических переделов / В.И. Котенёв // Металлург. – 2002. – № 10. – С. 19–22.

127. Гоник, И.Л. Особенности применения брикетируемых железосодержащих отходов / И.Л. Гоник, В.П. Лемякин, Н.А. Новицкий // Металлург. – 2011. – № 6. – С. 36–38.

128. Пат. № 2824978 С2 РФ, МПК С22В 19/30. Способ переработки железоцинксодержащих отходов металлургического производства / И.Ш. Хуснутдинов, Р.Т. Асылгареев, А.З. Шангараева. Заявл. 19.01.2023; опубл. 19.08.2024; Бюл. 20.

129. Пат. № 2187563 С2 РФ, МПК С22В 1/242. Способ подготовки шихтового материала в виде брикетов к плавке / Е.Е. Агеев, В.С. Антонов, В.П. Лемякин, Ю.Н. Юдин. Заявл. 03.10.2000; опубл. 20.08.2002; Бюл. 23.

130. Пат. № 2217511 С1 РФ, МПК С22В 1/242. Способ подготовки замасленных шихтовых материалов в виде брикетов к плавке / Е.Е. Агеев, В.С. Антонов, В.К. Бабич. Заявл. 12.04.2002; опубл. 27.11.2003; Бюл. 33.

131. Пат. № 2321647 С1 РФ, МПК С22В 1/242, С22В 1/245. Способ брикетирования железосодержащих отходов в виде окалины для плавки / А.И.Ш. Салех, А.М. Грицишин. Заявл. 06.07.2006; опубл. 10.04.2008; Бюл. 10.

132. Пат. № 2429302 С2 Российская Федерация, МПК С22В 1/248, С22В 7/00. Способ подготовки замасленных и незамасленных шихтовых материалов в виде офлюсованных брикетов к плавке / Е.Е. Агеев, И.Л. Гоник, В.П. Лемякин. Заявл. 30.07.2009; опубл. 20.09.2011; Бюл. 26.

133. Разработка и исследование современных комплексных научных решений для переработки пыли электродуговых печей и замасленной окалины В сборнике : Научные разработки ЮУрГУ. – Челябинск : Альманах, 2025. – С. 136-137.

134. Исследование карботермического восстановления элементов из брикетированной пыли электродугового сталеплавильного производства для поиска вариантов переработки железосодержащего клинкера / Е.В. Григорьев, Ю.Е. Капелюшин, А.В. Сенин, А.Г. Рязанов, А.С. Бильгенов, С.В. Зырянов // Электromеталлургия. – 2025. – № 6. – С. 35-40.

135. Пат. № 2455372 С1 РФ, МПК С22В 1/248, С22В 1/243. Способ подготовки замасленной окалины металлургического производства к брикетированию / А.И.Ш. Салех. Заявл. 01.12.2010; опубл. 10.07.2012; Бюл. 19.

136. Авторское свидетельство № 1086024 А1 СССР, МПК С22В 1/16. Способ агломерации железорудных материалов / В.И. Ростовский, С.Т. Плискановский, А.И. Иванов, В.Б. Исполатов, В.Д. Гладуш, И.И. Ручкин, А.Г. Жунев, А.Ф. Голубов и Н.А. Короп. Заявл. 17.12.1981; опубл. 15.04.1984.

137. Пат. № RU 2131929 C1 РФ, МПК C21B 5/00. Способ получения чугуна с использованием доменного производства на металлургическом предприятии / Селиванов В.Н., Юсфин Ю.С., Черноусов П.И., Сейфулов Р.В., Губанов В.И. Заявл. 1998.06.26; опубл. 1999.06.20.

138. Изучение распределения компонентов шихты в колошниковом пространстве плоской прозрачной модели доменной печи с конусным загрузочным устройством / А.В. Дзюба, А.С. Харченко, С.К. Сибагатуллин, В.А. Бегинюк // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. Магнитогорск: Изд-во МГТУ им. Г.И. Носова. – 2023. – Т.14. – №1. – С. 26-28.

139. Изучение на плоской прозрачной модели распределения шихтовых материалов в колошниковом пространстве доменной печи с конусным загрузочным устройством / А.В. Дзюба, А.С. Харченко, С.К. Сибагатуллин, А.С. Савинов, М.А. Посохин, В.А. Бегинюк // Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований : труды VI Конгресса с международным участием «Техноген 2023». – 2023. – С. 334-337.

140. Совершенствование режимов загрузки железорудных материалов в бункер лоткового загрузочного устройства / А.С. Харченко, М.И. Сибагатуллина, С.В. Юдина, У.Ж. Игликова, А.В. Дзюба, Г.Н. Логачев, Л.А. Закуцкая // XVII международный конгресс сталеплавильщиков и производителей металла «от руды до стали». – 2023. – С. 249-254.

141. Спекания в лабораторных условиях агломерата из титаномagnetитовых руд суроямского месторождения / В.И. Сысоев, А.С. Харченко, С.К. Сибагатуллин, Г.З. Магасумов, А.В. Дзюба, И.В. Решетова, Н.С. Щелоков // XVII международный конгресс сталеплавильщиков и производителей металла «от руды до стали». – 2023. – С. 260-265.

142. Совершенствование доменного процесса за счет создания условий для увеличения потребления природного газа применением сырья повышенной прочности / С.К. Сибагатуллин, А.С. Харченко, В.П. Чернов, В.А. Бегинюк // Черные металлы. – 2017. – № 8. – С. 27-33.

143. Корректировка режима загрузки сырья в доменную печь при увеличении его эквивалентной крупности / А.С. Харченко, С.К. Сибагатуллин, Е.О. Харченко, В.А. Бегинюк // Черные металлы. – 2024. – № 3. – С. 22-27.

144. Товаровский, И.Г. Нормативная оценка влияния параметров доменной плавки на расход кокса и производительность / И.Г. Товаровский // Сталь. – 2014. – № 5. – С. 4-11.

145. Выявление рациональных режимов загрузки железорудных материалов в колошниковое пространство печи при повышенной доле окатышей в шихте / С.К. Сибагатуллин, А.С. Харченко, М.М. Кашапов, С.С. Тяпкин, М.А. Семенюк // Теория и технология металлургического производства. – 2017. – № 3 (22). – С. 4-9.

146. Сравнение прочностных характеристик железорудных материалов и металлического контейнера с замасленной окалиной после восстановления при температуре 700°C / А.В. Дзюба, М.В. Харченко, В.И. Сысоев, А.С. Савинов, А.С. Харченко, С.К. Сибагатуллин, М.А. Свиридова // Технологии металлургии, машиностроения и материалобработки. – 2024. – № 23. – С. 35-42.

147. Прочностные характеристики контейнеров с замасленной окалиной, изготовленных приближённо к крупности кокса / А.В. Дзюба, А.С. Савинов, А.С. Харченко, С.К. Сибагатуллин, В.И. Сысоев, М.В. Харченко // Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве : сборник докладов XII Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных (ТИМ'2024). – 2024. – С. 37-41.

148. Выявление теплоёмкости замасленной окалины в интервале температур 80–900 °С. / А.В. Дзюба, А.С. Савинов, А.С. Харченко, С.К. Сибагатуллин, В.И. Сысоев, Н.И. Муравьев, А.В. Павлов // Современные проблемы электрометаллургии стали : Материалы XIX Международной конференции. – 2024. – С. 60-65.

149. Исследование теплоёмкости замасленной окалины из вторичных горизонтальных отстойников ПАО «ММК» / А.В. Дзюба, В.И. Сысоев, А.С. Савинов, А.С. Харченко, С.К. Сибагатуллин, М.А. Посохин // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: тезисы докладов 82-й

международной научно-технической конференции. Изд-во МГТУ им. Г.И. Носова. – 2024. – Т.1. – С. 118.

150. Теплоемкость замасленной окалины ПАО «ММК» / А.В. Дзюба, А.С. Савинов, А.С. Харченко, С.К. Сибгатуллин, В.И. Сысоев // 2-я международная конференция «качество стали – от руды до проката». – 2024. – С. 54-58.

151. Спири́н, Н.А. теплообмен и повышение эффективности доменной плавки / Н.А. Спири́н, Ю.Н. Овчинников, Ю.Г. Ярошенко. – Екатеринбург: УГТУ, 1995. – 243 с.

152. Фазовые переходы компонентов замасленной окалины в условиях доменной печи / А.С. Харченко, В.И. Сысоев, С.К. Сибгатуллин, А.В. Дзюба // Черные металлы. – 2025. – № 1127(11). – С. 10-14.

153. Вегман, Е.Ф. Краткий справочник доменщика / Е.Ф. Вегман. — Москва: Мир, 1984. — 213 с.

154. Определение теплопроводности замасленной прокатной окалины / А.В. Дзюба, В.И. Сысоев, А.С. Савинов, А.С. Харченко, И.В. Решетова, Н.С. Щелоков // Материалы XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – 2024. – Том 6. – С. 246.

155. Spirin, N.A. Prediction of blast furnace thermal state in real-time operation / N.A. Spirin, O.P. Onorin, A.C. Istomin // Solid State Phenomena. – 2020. – V. 299. – P. 518–523.

156. Цифровая трансформация пирометаллургических технологий: состояние, научные проблемы и перспективы развития / Н.А. Спири́н, В.В. Лавров, В.Ю. Рыболовлев, Д.А. Шнайдер, А.В. Краснобаев, И.А. Гури́н // Известия высших учебных заведений. Чёрная металлургия. – 2021. – № 8 (64). – С. 508-598.

157. Павлов, А.В. Совершенствование технологии доменной плавки с использованием модельных систем поддержки принятия решений: дис. ... канд. тех. наук: 05.16.02 / Павлов Александр Владимирович. – М., 2016. – 162 с.

158. Информационно-моделирующая система контроля тепловых потерь в нижней части доменной печи / Н.А. Спири́н, И.А. Гури́н, В.В. Лавров, А.С. Истомин, Л.А. Зайнуллин // Металлург. – 2024. – № 2. – С. 71-75.

159. Испарение масла из окускованной замасленной окалины при движении в доменной печи от колошника к горну / А.В. Дзюба, В.И. Сысоев, А.С. Савинов, Е.О. Харченко, П.С. Логунова, Н.С. Щелоков // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования : Тезисы докладов 83-й международной научно-технической конференции, МГТУ им. Г.И. Носова. – 2025. – С. 71.

160. Прогнозирование температуры замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, при движении в доменной печи от колошника к горну / А.В. Дзюба, А.С. Савинов, А.С. Харченко, С.К. Сибагатуллин, В.И. Сысоев, Е.О. Харченко, А.В. Павлов // Теория и технология металлургического производства. – 2024. – №4(51). – С. 24-29.

161. Математическое моделирование изменения температуры окускованной замасленной окалины по ходу ее движения в доменной печи / А.В. Дзюба, А.С. Савинов, А.С. Харченко, С.К. Сибагатуллин, В.И. Сысоев, А.В. Павлов // XVIII международный конгресс сталеплавателей и производителей металла «от руды до стали». – 2025. – С. 18-21.

162. Разработка уравнений, характеризующих изменение температуры замасленной окалины для условий нагрева в зонах интенсивного и замедленного теплообмена в доменной печи / А.В. Дзюба, А.С. Савинов, А.С. Харченко, С.К. Сибагатуллин, В.И. Сысоев, А.В. Павлов // Перспективы развития, совершенствования и автоматизации высокотехнологичных производств, Иркутск. – 2025. – С. 32-36.

163. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2026616970. «Программа для прогнозирования температуры окускованной замасленной окалины при движении от колошника в направлении горна доменной печи» : №2026616970 : заявл. 06.03.2026 : опубл. 12.03.2026 / А.В. Дзюба, А.С. Савинов, С.К. Сибагатуллин, В.И. Сысоев, А.С. Харченко ; правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова».

164. Моделирование распределения компонентов, выделившихся из замасленной окалины, между водо-газо-пылевыми средами системы газоочистки доменной печи / А.С. Харченко, В.И. Сысоев, С.К. Сибагатуллин, А.В. Дзюба, А.С. Савинов, Е.О. Харченко // Известия высших учебных заведений. Черная Metallургия. – 2025. – 68(4). – 332-338.

165. Газохроматографическое исследование продуктов термokatалитических превращений углеводородов масла замасленной прокатной окалины в восстановительной атмосфере / А.С. Савинов, В.И. Сысоев, А.В. Дзюба, К.И. Мансурова, В.Е. Мухутдинова, М.А. Свиридова // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования : Тезисы докладов 83-й международной научно-технической конференции, МГТУ им. Г.И. Носова. – 2025. – С. 86.

166. Харченко, А.С. Результаты физического моделирования реагентного окисления масла замасленной окалины в условиях доменной плавки / А.С. Харченко, А.С. Савинов, В.И. Сысоев, А.В. Дзюба, С.К. Сибагатуллин, Е.О. Харченко // Известия высших учебных заведений. Черная Metallургия. – 2026. – 69(2). – 155-162.

167. Физико-химические основы выплавки чугуна из замасленной окалины по результатам лабораторных экспериментов / А.В. Дзюба, А.С. Харченко, В.И. Сысоев, С.К. Сибагатуллин, А.С. Савинов // "Физико-химические основы металлургических процессов" имени академика А.М. Самарина: Сборник статей Международной научной конференции. – Москва : ООО "Интерконтакт Наука". – 2025. – С. 687-692.

ПРИЛОЖЕНИЕ



**МАГНИТОГОРСКИЙ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ
КОМБИНАТ**

Публичное акционерное общество
«Магнитогорский металлургический комбинат» (ПАО «ММК»)

Ул. Кирова, 93, г. Магнитогорск, Челябинская область, 455000
Телефоны: приемная (3519) 24-74-16, факс 24-35-39, диспетчер 24-13-25

АКТ

1.10.2025 № 8800/0191

г. Магнитогорск

Промышленных испытаний по загрузке 1-ой тонны
замасленной окалины в доменную печь №8 в
рамках НИОКР по договору № 256764 от 02.10.2023

В период с 24.09.25 по 25.09.25 проведено промышленное испытание по загрузке 1-ой тонны замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, в доменную печь №8.

Опробованы разработанные принципы формирования смеси компонентов шихты для загрузки в колошниковое пространство, обеспечивающие эффективное проведение промышленного эксперимента.

Они включают:

- логистику замасленной окалины от места ее упаковки до доменной печи с формированием штабеля материалов в цехе подготовки агломерационной шихты (ЦПАШ), включающую размещение окалины на подошве, состоящей из окатышей;
- соотношение объемов окатышей и металлических контейнеров, равное 3 к 1, обеспечивающие требуемую подвижность смеси при выгрузке их из бункера добавок, оснащенного вибрационным питателем, на пластинчатый конвейер.
- крупность контейнерного сыпучего материала размером 85x83,4 мм, удовлетворяющую требованию системы загрузки в условиях обеспечения минимизации затрат на упаковку тонны материала;
- рациональный режим загрузки замасленной окалины, упакованной в металлический контейнер, в доменную печь с конусным загрузочным устройством в первый или второй рудный скип после железорудного сырья режима загрузки РРКК.

В исследуемый период основные технологические показатели работы доменной печи № 8 были следующими:

- удельный расход кокса (сухого, скипового) – 399,5-401,3 кг/т чугуна;
- производительность – 2962-2968 т/сутки;
- количество железа, вводимого в чугун из замасленной окалины – 0,4 т/т замасленной окалины.

Таким образом, по результатам исследований по введению замасленной окалины в состав шихты доменной печи № 8 не наблюдали уменьшение производительности и рост удельного расхода кокса.

Начальник доменного цеха ПАО «ММК»


А.В. Павлов

Руководитель НИОКР
Заведующий кафедрой
МиХТ ФГБОУ ВО «МГТУ»



А.С. Харченко