

# **ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**№ 3 (22) 2017**

Журнал входит в базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ)

## **Редакционный совет**

### **Председатель ред. совета:**

**В. А. Бигеев** - проф., д-р техн. наук ФГБОУ  
ВО «МГТУ им. Г.И. Носова».

### **Члены ред. совета:**

**К. Н. Вдовин** – д-р техн. наук, проф.  
ФГБОУ ВО «МГТУ»

**А. Карасев** – доцент KTH Royal Institute  
of Technology, Швеция

**В. М. Колокольцев** – ректор ФГБОУ ВО  
«МГТУ им. Г.И. Носова»,  
проф., д-р техн. наук

**Збигнев Конопка** – д-р техн. наук, проф.  
Ченстоховского технологического  
университета, Польша

**К. К. Каскин** – канд. техн. наук, проф.  
Актюбинского государственного  
университета, Казахстан

**О. Островский** – д-р техн. наук, проф.  
UNSW, Австралия

**Райле Виктор** – кандидат технических наук,  
Германия

**О. Ю. Шешуков** – д-р техн. наук, проф.  
ГУ ИМетРАН, ФГАОУ ВО «УрФУ имени  
первого Президента России Б. Н. Ельцина»

### **Главный редактор:**

**А. С. Савинов** – директор института метал-  
лургии машиностроения и материалообра-  
ботки ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»,  
д-р техн. наук.

### **Научный редактор:**

**Н. Ш. Тютеряков** – канд. техн. наук,  
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова».

### **Технический редактор:**

**Ю. А. Извеков** – проф., канд. техн. наук,  
доц. ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова».

**В. В. Радомская**

### **Дизайнер:**

**Е. О. Харченко**

© ФГБОУ ВО «МГТУ», 2017

Учредитель – Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова  
(455000, Челябинская обл., г. Магнитогорск, пр. Ленина, д.38).

16+, в соответствии с Федеральным законом № 436–ФЗ от 29.12.10.

### **Адрес редакции:**

455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38

Тел.: (3519) 29-84-64.

Е-mail: ТТaPEoMP@mail.ru ; tmp@mail.ru

Журнал подготовлен к печати издательским центром МГТУ  
им. Г. И. Носова, 455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38.

Отпечатан на полиграфическом участке МГТУ им. Г.И. Носова,  
455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38.

Выход в свет: Заказ. Тираж 500 экз.  
Цена свободная.

# ***THE THEORY AND PROCESS ENGINEERING OF METALLURGICAL PRODUCTION***

---

**No. 3 (22) 2017**

---

The journal is incorporated into databases of the Russian Science Citation Index (RSCI)

---

## **Editorial Board Members**

### **Chairman:**

**V. A. Bigeev** - D. Sc., Professor,  
Nosov Magnitogorsk State Technical University

### **Honorary Board Members:**

**K. N. Vdovin** – D.Sc., Professor,  
Nosov Magnitogorsk State Technical University

**V. M. Kolokoltsev** – D. Sc., Professor,  
Rector of Nosov Magnitogorsk State Technical  
University

**K. K. Kaskin** – Ph.D., Professor,  
Aktjubinsk State University, Kazakhstan

**Z. Konopka** – D.Sc., Professor,  
Czestochowa University of Technology,  
Poland

**A. Karasev** – Ph.D., Docent, KTH Royal Institute  
of Technology, Sweden

**Raile Wiktor** – Bloom engineering (Europa),  
GMBH

**O. Ju. Sheshukov** – D.Sc., Professor, alloys  
Federal State Autonomous Educational  
Institution of Higher Professional Education  
«Ural Federal University named after the first  
President of Russia B.N.Yeltsin»

### **Editor-in-Chief:**

**A.S.Savinov** – Director of Metallurgy Mechanical Engi-  
neering and Materials Processing Institute D.Sc., Nosov  
Magnitogorsk State  
Technical University

### **Scientific Editor:**

**N.S.Tyteriakov** – Ph.D., Nosov Magnitogorsk State  
Technical University

### **Technical Editor:**

**Y.A. Izvekov** – Professor, Ph.D., Nosov Magnitogorsk  
State Technical University

**V.V. Radomskaya**

### **Designer:**

**E.O. Harchenko**

© FSBEI of HE “Nosov Magnitogorsk State Technical University”, 2017

Founder – Nosov Magnitogorsk State Technical University  
(38, pr. Lenina, Magnitogorsk 455000, Chelyabinsk Region.)  
16+ in accordance with Federal Law #436-FZ dated 29.12.10

### **Editorial office:**

38, pr. Lenina, city of Magnitogorsk 455000, Russia  
Tel.: +7 (3519) 29-84-64.  
E-mail: TTaPEoMP@mail.ru ; ttmp@mail.ru  
Prepared for the publication by the NMSTU publishing center,  
38, pr. Lenina, city of Magnitogorsk 455000, Russia

Printed by the NMSTU printing section,  
38, pr. Lenina, city of Magnitogorsk 455000, Russia.  
Publication date: Order. Circulation: 500. Open price.

## Оглавление

<b>МЕТАЛЛУРГИЯ ЧУГУНА</b> .....	<b>4</b>
Сибатуллин С.К., Харченко А.С., Кашапов М.М., Тяпкин С.С., Семенюк М.А. ВЫЯВЛЕНИЕ РАЦИОНАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ЗАГРУЗКИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В КОЛОШНИКОВОЕ ПРОСТРАНСТВО ПЕЧИ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ДОЛЕ ОКАТЫШЕЙ В ШИХТЕ .....	4
<b>МЕТАЛЛУРГИЯ СТАЛИ</b> .....	<b>10</b>
Ячиков И.М., Вдовин К.Н., Горленко Д.А., Феоктистов Н.А. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫМИ ПОРШКАМИ .....	10
<b>ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО</b> .....	<b>15</b>
Фирстов А.П. СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ГЕЛЯ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ .....	15
<b>МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТЕХНИКА</b> .....	<b>17</b>
Савинов А.С., Постникова А.С., Радомская В.В. РАСЧЕТ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ СЛОЯ СЫРОЙ ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТОЙ ФОРМЫ С РАЗЛИЧНОЙ ВЛАЖНОСТЬЮ .....	17
<b>РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ</b> .....	<b>22</b>
Махоткина Е.С., Шубина М.В. ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ ИЗ РУДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ КУСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ .....	22
Петухов В. Н., Арсламбаева А. Ч., Ковбасюк Е.П. ПОВЫШЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФЛОТАЦИИ УГЛЕЙ ЗА СЧЕТ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ РЕАГЕНТОВ .....	26
<b>ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ</b> .....	<b>30</b>
Чурилов А.Е., Мукаев Е.Г., Горбунова А.В. ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ РЕСУРСЫ И ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ .....	30

## CONTENTS

<b>IRONMAKING</b> .....	<b>4</b>
Sibagatulin S.K., Kharchenko A.S., Kashapov M.M., Tyapkin S.S., Semenyuk M.A. IDENTIFICATION OF RATIONAL MODES OF DOWNLOADING OF IRON-MATERIAL MATERIALS IN THE KOLOSHNIKOVUE SPACE OF THE OVEN WITH A HIGHER SHARE OF THE WINDOWS .....	8
<b>STEELMAKING</b> .....	<b>10</b>
Jachikov I.M., Vdovin K.N., Gorlenko D.A., Feoktistov N.A. MODELING OF THE PROCESS OF MODIFICATION DISPERSED PORSHKI .....	14
<b>FOUNDRY</b> .....	<b>15</b>
Firstov A.P. STRUCTURAL ORGANIZATION OF THE GEL OF SILICIC ACID .....	16
<b>METALLURGICAL HEAT ENGINEERING</b> .....	<b>17</b>
Svinov A.S., Postnikova A.S., Radomskaya V.V. CALCULATION OF THE SPECIFIC HEAT CAPACITY OF THE LAYER OF RAW SAND-CLAY FORMS WITH DIFFERENT HUMIDITY .....	20
<b>RESOURCES AND ENERGY SAVING TECHNOLOGIES IN FERROUS METALLURGU</b> .....	<b>22</b>
Makhotkina E.S., Shubina M.V. EXTRACTION OF VANADIUM FROM ORE AND TECHNOGENIC RAW MATERIALS OF KUSINSK TITANOMAGNETITE ORE DEPOSIT .....	25
Petukhov V.N., Arslambaeva A.C., Kovbasyuk E.P. INCREASE OF COAL FLOTATION INDICATORS FOR THE ACCOUNT OF INTEGRATED REAGENTS .....	29
<b>OCOMMON ISSUES OF METALLURGRY</b> .....	<b>30</b>
Churilov A.E., Mukaev E.G., Gorbunova A.V. VANADIUM-CONTAINING RESOURCES AND CHEMICAL METHODS OF THEIR PROCESSING .....	33

# МЕТАЛЛУРГИЯ ЧУГУНА

УДК 669.162.261.3

Сибатуллин С.К., Харченко А.С., Кашапов М.М., Тяпкин С.С., Семенюк М.А.

## ВЫЯВЛЕНИЕ РАЦИОНАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ЗАГРУЗКИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В КОЛОШНИКОВОЕ ПРОСТРАНСТВО ПЕЧИ ПРИ ПОВЫШЕННОЙ ДОЛЕ ОКАТЫШЕЙ В ШИХТЕ

**Аннотация.** На доменной печи № 2 ПАО «ММК» оценили влияние содержания окатышей в шихте на изменение температур холодильников шахты, распара, заплечиков. Установлено, что увеличение доли неофлюсованных окатышей от 30 до 50% повышало среднюю температуру холодильников шахты на 10-20 °С. Работа печи в течение трех месяцев с долей неофлюсованных окатышей в среднем более 50% сопровождалась прогарам части холодильников маратора и заплечиков.

Физическим моделированием выявили рациональные параметры режимов загрузки компонентов шихты в колошниковое пространство печи. При этом рассмотрели приёмы, позволяющие управлять расположением окатышей относительно футеровки при их доле 30-90%: очередность набора компонентов железорудного сырья в скип и далее в шихтовый бункер БЗУ; односкиповое и двухскиповое заполнение шихтового бункера.

Рациональным режимом загрузки для отдаления окатышей от футеровки является двухскиповое заполнение шихтового бункера БЗУ. При загрузке более 55% окатышей от железорудной части шихты в бункер БЗУ после агломерата и добавочных материалов первая порция формируется из агломерата, а вторая – из 10% окатышей и 90 % агломерата. Установление направления движения лотка от периферии к центру печи совместно с таким режимом загрузки обеспечивало минимальное количество окатышей в первой кольцевой зоне, располагающейся на периферии.

**Ключевые слова:** доменная печь, режим загрузки, неофлюсованные окатыши, тепловые нагрузки, система охлаждения, бесконусное загрузочное устройство лоткового типа.

Результаты были получены в рамках государственного задания Минобрнауки России № 11.8979.2017/БЧ.

### Введение

Периодические ремонты агломерационных фабрик в условиях ПАО «ММК» приводят к росту доли окатышей, загружаемых в доменные печи, в среднем от 30-35 до 50% и выше. Длительное использование окатышей при доле более 50-60% от железорудной части шихты в условиях отсутствия мероприятий, компенсирующих отрицательное воздействие их на футеровку шахты печей, приводит к их преждевременному износу и выходу из строя холодильников [1-6].

Исследованиями, проведенными на доменных печах ПАО «ММК», установлено, что увеличение доли неофлюсованных окатышей от 30 до 50% повышало среднюю температуру холодильников шахты на 10-20 °С (рис. 1). При этом в отдельных частях печей величины тепловых нагрузок достигали максимальных значений, что сопровождалось выходами из строя холодильников. Например, на доменной печи № 2 для ускоренного истирания настыви, образовавшейся в верхней части шахты, довели долю окатышей до 62% и работали в течение месяца. Затем доля их варьировалась в интервале 50-55% на протяжении месяца, после чего – 40-45% ещё один месяц. В следующие 2 месяца заглушили внутренние или (и) внешние витки холодильников маратора над фурмами № 4, 5, 7, 8, 10, 14, 17-19 и внутренние витки холодильников заплечиков над фурмами № 3, 4.

© Сибатуллин С.К., Харченко А.С., Кашапов М.М., Тяпкин С.С., Семенюк М.А., 2017

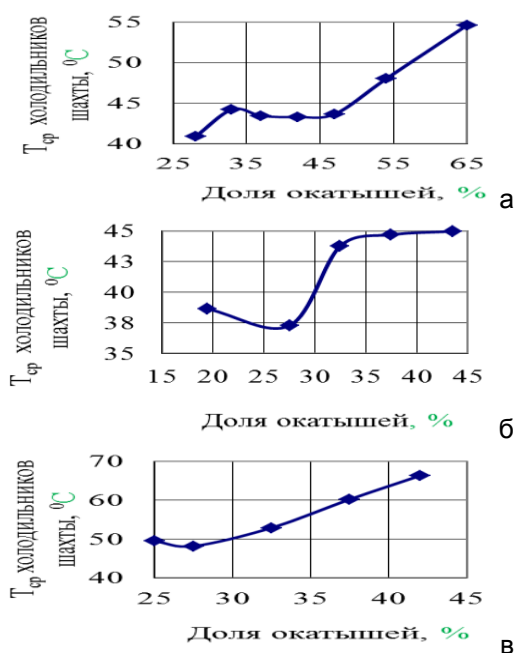


Рис. 1. Изменение температур холодильников шахты доменных печей №2 (а), №9 (б) и №10(в) при увеличении доли окатышей

Имеются различные причины преждевременного износа футеровки печи. Одной из них является отсутствие в технологии доменной плавки составляющих, направленных на формирование

гарнисажа. Его формирование зависит от характеристик загружаемой шихты – гранулометрический состав, холодная и горячая прочность агломерата [7-9], технологии загрузки их в печь [10-13], дутьевых параметров. Например, работа печи на повышенном перепаде давления газов за счет увеличения давления горячего дутья может действовать в направлении понижения величины тепловых нагрузок системы охлаждения шахты, распара и заплечиков при использовании неофлюсованных окатышей [14-17].

К одним из наиболее гибких, оперативных и эффективных мероприятий относится режим загрузки шихтовых материалов в доменную печь. Установлено, что снижению средней температуры холодильников шахты на 1,1 °С способствовало уменьшение содержания железорудной части шихты, поступающей в колошниковое пространство печи со станций № 9-11 углового положения лотка, на 1% от ее расхода по всем станциям [5]. Также имеет большое значение вид железорудного материала, контактирующего с футеровкой печи.

В связи с этим целесообразно выявить рациональный режим загрузки железорудных материалов в колошниковое пространство печи при повышенной доли окатышей в составе шихты, обеспечивающей уменьшение количества окатышей, поступающих в её пристеночную зону.

### Методы

Для выявления рационального режима набора компонентов сырья в доменные печи ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат» провели ряд экспериментов на лабораторной установке однокотлового компактного загрузочного устройства лоткового типа [5].

Моделировали режимы односкиповой и двухскиповой загрузки железорудной части шихты в бункер БЗУ применительно к доменной печи объемом 1370 м<sup>3</sup> ПАО «ММК». Доля окатышей варьировалась от 30 до 90% при расположении их по вариантам: в нижней части шихтового бункера под агломератом и добавками; между слоями агломерата.

В серии опытов № 1 исследовали режимы загрузки материалов «добавки наверх скипа». В опытах компоненты шихты размещали в бункере в следующей последовательности: на дно бункера БЗУ помещали коксовый орешек, затем окатыши, следом руду и агломерат. Режим загрузки материалов «добавки на дно скипа» моделировали в серии опытов № 2-5. Друг от друга они отличались расположением окатышей по вариантам: между слоями агломерата и при загрузке их в бункер БЗУ последними.

При угле открытия шихтового затвора 50 град производили выпуск материалов из бункера. По ходу выпуска отбирали пробы, отделяли материалы друг от друга и определяли долю каждого материала по мере их истечения.

В ходе эксперимента было соблюдено равенство критерия Ньютона для реальной печи ( $Ne_{ДП}$ ) и модели ( $Ne_M$ ):

$$Ne = \frac{F \times \tau_{II}^2}{M_{II} \times L}$$

где  $M_{II}$  – масса поступающей шихты из бункера БЗУ, кг;

$L$  – расстояние, на которое перемещаются материалы, м;

$\tau_{II}$  – время, за которое происходит перемещение на расстояние  $L$ , с;

$F$  – сила тяжести материала, Н.

Каждый эксперимент дублировали, после чего находили дисперсию каждого опыта. Затем по критерию Кохрена определяли однородность данного ряда дисперсий.

### Результаты экспериментов

#### Односкиповая загрузка

Применение односкиповой загрузки и расположение окатышей в нижней части обеспечило высокое их содержание в начале выпуска. По ходу выпуска доля окатышей в каждой из порций снижалась.

При доле окатышей 30% в порциях, сформированных по истечении 50% времени от продолжительности выпуска, содержалось менее 20% окатышей (рис. 2, а). Увеличение расхода окатышей сопровождалось повышением их доли в последних порциях по мере истечения их из шихтового бункера БЗУ. При доле окатышей 50% от железорудной части шихты последняя порция была сформирована из 20-30% окатышей (рис. 2, а). Доведение доли окатышей до 70 и 90 % сопровождалось увеличением их содержания в последних порциях по ходу выпуска и достигало соответственно в среднем 50 и 80% в различных опытах (рис. 3, а).

Если принять, что выпуск материалов в колошниковое пространство печи объемом, равным ёмкости одного скипа, распределяется на три станции углового положения лотка так, как на доменных печах ПАО «ММК», то отношение количества окатышей к количеству железорудного сырья в трех кольцевых зонах колошника в направлении движения лотка будет следующим:

при их доле в шихте 30% соответственно 0,71; 0,15 и 0,04;

при доле 50% – 0,77; 0,22 и 0,15.

Таким образом, при направлении движения лотка от периферии к центру и доле окатышей в сырье 0,5 пристеночная зона печи будет формироваться из смеси агломерата и окатышей соответственно в процентном соотношении 77 к 23. Остальные зоны по радиусу будут загружены в основном агломератом. Использование в составе шихты неофлюсованных окатышей будет препятствовать образованию

гарнисажа на стенках доменной печи, что приведет к истиранию кладки. В связи с этим практическая ценность такого режима загрузки с применением нефлюсованных окатышей при их доле выше 40% от расхода железорудной части шихты будет при работе печи с настелью в нижней части шахты.

Размещение 30-70% окатышей в бункере БЗУ последними после агломерата и добавочных материалов сопровождается отсутствием окатышей в начале выпуска (рис. 2, б и 3, б). Максимальная доля окатышей наблюдается в середине выпуска их из бункера. При доле окатышей 30 % отношение количества окатышей к количеству железорудного сырья в трех кольцевых зонах колошника в направлении движения лотка будет следующее: 0,16; 0,43 и 0,32, а при содержании их в составе шихты 50% – 0,21; 0,49 и 0,46. Таким образом, смена режима загрузки добавочных материалов с «на дно бункера БЗУ» на режим загрузки их «на верх» окажет положительное влияние на формирование гарнисажа.

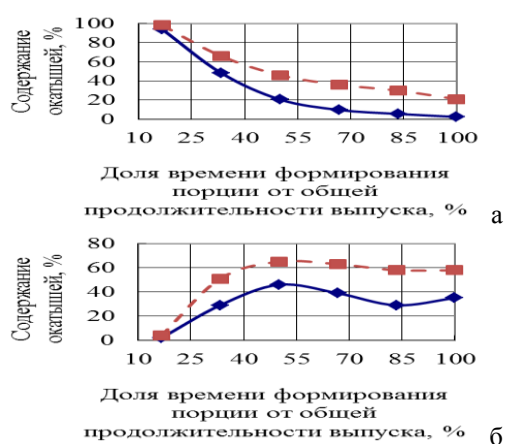


Рис. 2. Содержание окатышей по мере истечения в составе железорудных материалов из шихтового бункера БЗУ при их доле 30 (—◆—) и 50% (—■—) от расхода ЖРС под агломератом (а) и над ним (б)

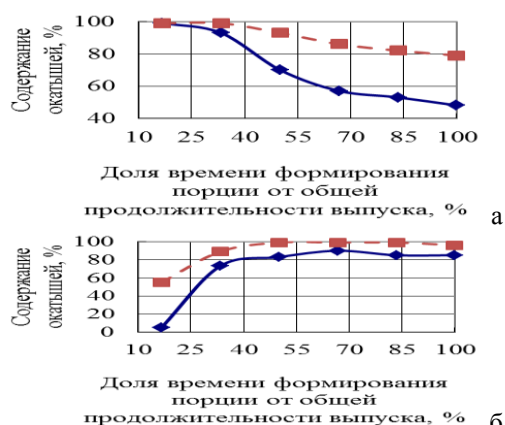


Рис. 3. Содержание окатышей по мере истечения в составе железорудных материалов из шихтового бункера БЗУ при их доле 70 (—◆—) и 90% (—■—) от расхода ЖРС под агломератом (а) и над ним (б)

Размещение окатышей в бункере БЗУ после агломерата обеспечивало достаточно высокую равномерность поступления компонентов шихты из бункера БЗУ в колошниковое пространство, о чем свидетельствует величина среднеарифметического значе-

ния среднеквадратических отклонений количества железорудных материалов, поступающих на лоток БЗУ, равной 9,1% (см. таблицу), против 19,4% при расположении их в нижней части бункера. Наиболее высокие результаты получили при размещении окатышей в слое агломерата. Среднеквадратическое отклонение содержания железорудных и добавочных материалов, отобранных по ходу выпуска, составило 7,2 %. При размещении 17% агломерата в нижней части бункера БЗУ, следом окатыши с долей, равной 30% от расхода железорудных материалов, после чего оставшееся количество агломерата сопровождается выходом до 47% окатышей в первых двух порциях (рис. 4).

Среднеквадратическое отклонение содержания компонентов сырья в порциях, отобранных по ходу выпуска

Последовательность расположения материалов в бункере БЗУ сверху вниз	Среднеквадратическое отклонение по видам материалов, %				
	Агломерат	Окатыши	Руда	Коксовый орешек	Среднеарифметическое значение
Руда Окатыши Орешек Агломерат					
Агломерат Руда Окатыши Орешек	17,4	17	1	0,8	9,1
Агломерат 83% от его расхода Руда Орешек Окатыши Агломерат 17%	37,5	36,9	0,6	2,7	19,4
	13,9	13,5	0,6	0,7	7,2

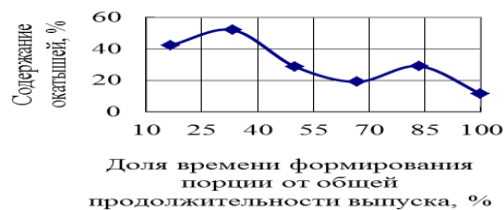


Рис. 4. Содержание окатышей по мере истечения их из шихтового бункера при их доле 30% в слое агломерата, загруженного в бункер

### Двухскиповая загрузка

Моделирование двухскипового режима загрузки обеспечило более равномерное поступление компонентов шихты из бункера на лоток БЗУ. При загрузке 40-60% окатышей вниз бункера первые две порции были сформированы из одних окатышей. В оставшихся порциях их величина колебалась от 20 до 40% (рис 5, а). Отдаление окатышей от нижней части бункера БЗУ путем расположения под ними агломерата в ко-

личестве 25, 50, 75 и 100% от его расхода сопровождалось уменьшением количества окатышей, поступающих в первую порцию (рис. 6-7). При размещении окатышей в количестве 45% от железорудной части шихты над агломератом первые 2 порции были полностью сформированы из одного агломерата (рис. 7, а). В условиях загрузки окатышей в бункер БЗУ последними с их долей 57,5% от расхода железорудного сырья наблюдали отсутствие окатышей в первой порции и низкую долю, равную 10%, во второй порции (рис. 7, б).

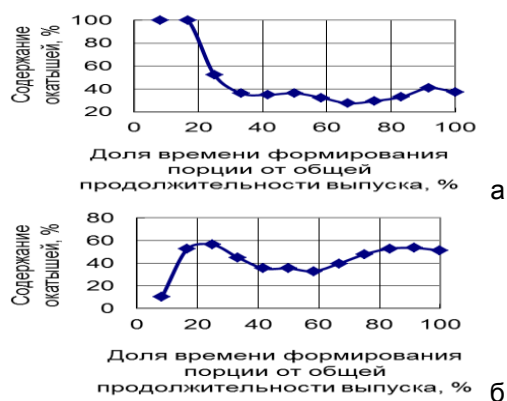


Рис. 5. Содержание окатышей, размещённых в нижней части бункера БЗУ, по мере истечения их совместно с агломератом и добавочными материалами:  
 а - загрузка 42,5% окатышей от расхода ЖРС в низ бункера;  
 б - 25% агломерата расположено под окатышами, а 75 % над ними

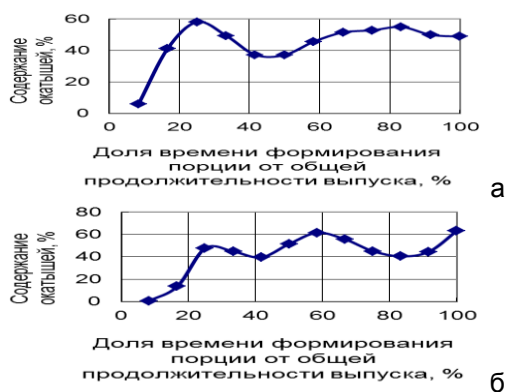


Рис. 6. Содержание окатышей, размещённых в средней части бункера БЗУ, по мере истечения их совместно с агломератом и добавочными материалами:  
 а – загрузка 42,5% окатышей от расхода ЖРС в середину слоя агломерата;  
 б – 75% агломерата расположено под окатышами, а 25 % над ними

**Заключение**

По результатам физического моделирования наиболее рациональным режимом загрузки для отдаления окатышей от футеровки является двухскиповая загрузка шихтового бункера БЗУ. При загрузке более

55% окатышей от железорудной части шихты в бункер БЗУ после агломерата и добавочных материалов первая порция формируется из одного агломерата, вторая из 10% окатышей и 90 % агломерата. Установление направления движения лотка от периферии к центру печи совместно с таким режимом загрузки обеспечивало минимальное количество окатышей в первой кольцевой зоне, располагающейся на периферии.

**Список литературы**

1. Исследование действия расхода окатышей на стойкость футеровки доменной печи / Сibaгатуллин С.К., Харченко А.С., Харченко Е.О., Сидоров М.В., Сibaгатуллина М.И., Миникаев С.Р., Семенов М.А. // Технологии металлургии, машиностроения и материалобработки. 2015. № 14. С. 59-67.
2. Опыт применения неофлюсованных окатышей ССГОК в шихте доменных печей ММК / Новиков В.С., Бабарыкин Н.Н., Крюков Н.М. и др. // Производство чугуна. Свeдловск: УПИ, 1976. С. 84 – 93.
3. Бабарыкин Н.Н., Горбунов Г.В., Марсуверский Б.А. Использование неофлюсованных окатышей для выплавки чугуна. // Бюл. ин-та «Черметинформация». Сер. «Производство чугуна». Вып. 2. 1980.
4. Исследование причин износа кладки и системы охлаждения доменной печи № 4 объемом 2000 м3 ОХМК / Рогов М.В., Сibaгатуллин С.К., Гуляев Г.М. и др. // Бюлeтъень НТИ. Черная металлургия. 1990. № 2. С. 53-54.
5. Влияние загруженности пристеночной зоны доменных печей железорудным сырьем на тепловые нагрузки системы охлаждения / Харченко А.С., Харченко Е.О., Сидоров М.В., Сibaгатуллина М.И., Миникаев С.Р., Семенов М.А. // Теория и технология металлургического производства. 2015. № 2 (17). С. 15-18.
6. Б.А. Марсуверский Совершенствование технологии производства и плавки титаномагнетитов Качканарского ГОКа в доменных печах: моногр. М.: Изд. Дом МИСиС, 2013. 395 с.
7. Применение органических связующих компонентов в процессе агломерации железорудного сырья / Сibaгатуллин С.К., Иванов А.В., Решетова И.В. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2010. № 4. С. 30-32.
8. Производство агломерата при снижении в шихте доли концентрата ССГПО и аглоруды Михайловского ГОКа в условиях ОАО «ММК» / Сibaгатуллин С.К., Сенькин К.В., Гибадуллин М.Ф., Гостенин В.А., Некеров В.Д. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2005. № 4 (12). С. 9-10.
9. Прочностные характеристики коксового орешка различного происхождения / Сibaгатуллин С.К., Харченко А.С., Теплых Е.О., Степанов Е.Н., Мезин Д.А., Фетисов В.Б. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2012. № 1. С. 19-21.
10. Сibaгатуллин С.К., Теплых Е.О., Харченко А.С. Влияние последовательности загрузки компонен-

- тов шихты в бункер БЗУ на равномерность их поступления в колошниковое пространство доменной печи // Теория и технология металлургического производства. 2011. № 11. С. 12-16.
11. Сибгатуллин С.К., Харченко А.С. Использование коксового орешка на доменных печах. Магнитогорск, 2014.
  12. Сибгатуллин С.К., Харченко А.С. Выявление рациональной последовательности набора компонентов сырья в бункер БЗУ лоткового типа физическим моделированием // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2015. №3. С. 28–34.
  13. Об условиях, необходимых для эффективного использования коксового орешка в шихте доменной печи / Харченко А.С., Теплых Е.О., Терентьев В.Л., Полинов А.А., Грищенко С.А., Семенюк М.А. // Теория и технология металлургического производства. 2010. № 1. С. 26-30.
  14. Сибгатуллин С.К., Майорова Т.В. К расчету показателей хода доменного процесса при повышенном общем перепаде давления газов // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2010. № 3. С. 16-18.
  15. Сибгатуллин С.К., Майорова Т.В. Увеличение работы газового потока в доменной печи с повышением общего перепада давления по высоте // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2011. № 1. С. 14-16.
  16. Сибгатуллин С.К., Майорова Т.В., Полинов А.А. О влиянии изменения параметров состояния газа на величину его работы в доменной печи // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2007. № 4. С. 34-37.
  17. Харченко А.С., Сибгатуллин С.К., Колосов А.В. Использование нейросетевого моделирования для изучения газодинамического режима в нижней части доменной печи в условиях ее работы с коксовым орешком // Изв. Вузов. Черная металлургия. 2011. № 11. С. 23-26.

#### Сведения об авторах

**Сибгатуллин Салават Камиллович** – д-р техн. наук, проф. кафедры технологий металлургии и литейных процессов, ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. Тел.: 8(3519) 29-84-30. E-mail: [as.mgtu@mail.ru](mailto:as.mgtu@mail.ru)

**Харченко Александр Сергеевич** – канд. техн. наук, доц. кафедры технологий металлургии и литейных процессов, ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. Тел.: 8(3519) 29-84-30. E-mail: [as.mgtu@mail.ru](mailto:as.mgtu@mail.ru)

**Кашапов Максим Максимович** – магистрант института металлургии, машиностроения и материалобработки, ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия.

**Тяпкин Сергей Сергеевич** – магистрант института металлургии, машиностроения и материалобработки, ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия.

**Семенюк Михаил Александрович** – и.о. зам начальника доменного цеха по технологии ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат», Магнитогорск, Россия.

---

#### INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

---

### IDENTIFICATION OF RATIONAL MODES OF DOWNLOADING OF IRON-MATERIAL MATERIALS IN THE KOLOSHNIKOV VOLUME SPACE OF THE OVEN WITH A HIGHER SHARE OF THE WINDOWS

**Sibagatullin Salavat Kamillovich** –D.Sc. (Eng.), Professor, Nosov Magnitogorsk State Technical University. Magnitogorsk, Russia. E-mail: [10skt@mail.ru](mailto:10skt@mail.ru)

**Kharchenko Alexander Sergeevich** – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Nosov Magnitogorsk State Technical University. Magnitogorsk, Russia. E-mail: [as.mgtu@mail.ru](mailto:as.mgtu@mail.ru)

**Kashapov Maxim Maksimovich** – Nosov Magnitogorsk State Technical University. Magnitogorsk, Russia.

**Tyapkin Sergey Sergeevich** – student, Nosov Magnitogorsk State Technical University. Magnitogorsk, Russia

**Semenyuk Mikhail Alexandrovich** – Senior Foreman, Magnitogorsk Iron & Steel Works OJSC. Magnitogorsk, Russia.

**Abstracts.** *On the blast furnace № 2 PJSC "MMK" estimated the influence of the pellet consumption on the temperature changes of the furnaces of the furnace shaft. It was found that an increase in the share of non-fluxed pellets from 30 to 50% increased the average temperature of the mine coolers by 10-20 ° C. The operation of blast furnace No. 2 for three months with a share of non-fluxed pellets averaged more than 50% was accompanied by burnout of some marathon coolers and shoulders.*



Physical modeling revealed the rational parameters of the loading regimes of the charge components into the furnace top space. As parameters of loading modes, we considered techniques that allow controlling the location of pellets relative to the lining of furnaces at their share of 30-90%: the order of the set of components of iron ore raw materials in the skip and further into the charge bin of the BZU; one-step and two-step filling of the charge bunker.

The rational loading mode for the removal of pellets from the lining is the two-step filling of the BZU charge hopper. More than 55% of the pellets are loaded from the iron ore part of the charge to the BZU hopper after the agglomerate and additional materials, the first batch is formed from one agglomerate, the second one from 10% pellets and 90% agglomerate. Determination of the direction of movement of the tray from the periphery to the center of the furnace in conjunction with this loading regime ensured a minimum amount of pellets in the first annular zone located on the periphery.

**Keywords:** Blast furnace, non-fluxed pellets, increased the proportion of pellets, heat loads on the cooling system.

---

Ссылка на статью:

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

Identification of rational modes of downloading of iron-material materials in the koloshnikovoe space of the oven with a higher share of the windows / Sibagatullin S. K., Kharchenko A. S., Kashapov M. M., Tyapkin S. S., Semenyuk M. A. Teoria i tehnologia metallurgiceskogo proizvodstv. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2017, vol. 22, no. 3, pp. 4-9.

# МЕТАЛЛУРГИЯ СТАЛИ

УДК 621.742

Ячиков И.М., Вдовин К.Н., Горленко Д.А., Феоктистов Н.А.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНЫМИ ПОРШКАМИ

**Аннотация.** Представлена модель процесса модифицирования металла дисперсными порошками. Установлено, что карбиды вольфрама не будут осаждаться на вертикальных участках каналов при движении металла со скоростью большей 7 мм/с. Кроме того, на процесс модифицирования влияет скорость затвердевания отливки, т.е. время нахождения неподвижного металла в жидком состоянии. Предложенная модель внутриформенного модифицирования металла позволяет определять основные параметры процесса модифицирования: скорость потока металла в форме, диаметр частиц модификатора.

**Ключевые слова:** модель, внутри форменное модифицирование, металл, отливка, затвердевание.

Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда, проект № 15-19- 10020.

Одним из методов физико-химического воздействия на кристаллизацию является модифицирование. При его использовании в расплав вводят модификаторы, вызывающие измельчение размеров кристаллизующегося зерна и благоприятное изменение формы структурных составляющих. Различают два вида модификаторов: первого и второго рода. Модификаторы первого рода – вещества, которые образуют в расплаве высокодисперсную взвесь. Частицы этой взвеси служат зародышами кристаллизации, вокруг которых образуются и растут кристаллы. Такими модификаторами могут быть тугоплавкие металлы и их соединения, частицы которых находятся во взвешенном состоянии в предкристаллизационный период. Модификаторы второго рода являются поверхностно активными веществами, способными адсорбироваться на поверхности растущих кристаллов и тормозить их рост. Адсорбция происходит на гранях неравномерно, т.е. задерживается рост отдельных граней кристалла, что приводит к изменению его формы. Замедление скорости роста кристаллов сопровождается увеличением скорости появления новых центров кристаллизации, что способствует измельчению структуры [1, 2].

Существует большое количество способов модифицирования: непосредственно в ковше, в процессе выпуска металла из печи, выстреливание специальных пуль с модификаторами внутри, порошковой проволокой и др.

В литейном производстве особенно эффективным способом модифицирования является способ *inmold process* – модифицирование в литейной форме. Этот процесс осуществляют путем введения в реакционную камеру, находящуюся ниже питателя, тонко измельченной лигатуры. Подобрав температуру заливки и скорость движения металла в форме, можно осуществить полное растворение модификатора в металле и обеспечить эффект модифицирования. При

таком способе обработки расплава легко окисляющаяся лигатура не соприкасается с атмосферой, расход ее существенно ниже, чем при любом способе модифицирования. Главными недостатками такого способа обработки металла является требования: минимальное содержание серы в металле и строгий контроль скорости заливки.

Цель настоящей работы создание модели процесса внутриформенного модифицирования стали, позволяющей определять необходимые параметры собственно технологии модифицирования.

Очень эффективно модифицирование стали различными порошками карбидов или другими веществами, например оксикарбонитридом титана  $TiC_xN_yO_z$  или карбидом вольфрама WC, которые существенно отличаются друг от друга плотностью (5,8-5,9 и 15,8 т/м<sup>3</sup> соответственно) и размерами частиц. Это немаловажно при внутриформенном модифицировании.

Рассмотрим модифицирование стали частицами карбида вольфрама WC при заливке металла в форму через литниковую систему при расположении реакционной камеры с модификатором на нижней поверхности питателей.

Время заполнения формы можно определить, зная расход металла через стояк, используя объем заливаемой формы ( $V_{\phi}$ ) и объемный расход металла ( $V_{ст}$ )  $\tau_{зал} = V_{\phi} / V_{ст}$ . Время заполнения собственно питателя можно определить по массовой скорости разливки  $\tau_{зал} = m_{отл} / G_{разл}$ . Кроме этого, время заполнения формы можно оценить по формуле Г.М. Дубицкого [3]:  $\tau_{зал} = S_1 \cdot \sqrt{m_{отл} \cdot \delta}$ , где  $m_{отл}$  – масса отливки, кг;  $\delta$  – толщина отливки, мм;  $S_1 = 1,3 - 1,6$ .

Выбираем в качестве  $\delta$  высоту отливки  $\delta = 10$  мм, получаем по формуле Г.М. Дубицкого  $\tau_{зал} \approx 2$  с.

Экспериментальное время заливки металла составляет  $\tau_{зал} \approx 1,8$  с.

### Скорость витания и осаждения частиц карбидов в жидком металле

Будем считать, что частицы порошка имеют сферическую форму. Если их форма несколько отличается от сферической, то можно определить осредненное значение диаметра частицы или эквивалентный ее диаметр, исходя из среднего объема частицы  $V_{\text{ч}}$

$$d = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_{\text{ч}}}{\pi}} \quad (1)$$

К важным характеристикам двухфазных потоков относят объемную  $\beta$  и расходную  $X$  концентрации. Последняя является отношением весового расхода дискретного компонента к весовому расходу смеси

$$X = \frac{G_2}{G_1 + G_2} \quad (2)$$

где  $G_2$  и  $G_1$  — весовые расходы дискретной фазы (порошка) и непрерывной фазы (металла) соответственно. Объемная и расходная концентрации двухфазного потока связаны между собой следующим уравнением:

$$\beta = \frac{X}{(1-X) \cdot \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\text{ч}}} \cdot \frac{v}{v_{\text{ч}}}\right)} \cdot \frac{\rho}{\rho_{\text{ч}}} \cdot \frac{v}{v_{\text{ч}}} \quad (3)$$

где  $v$ ,  $\rho$ , и  $v_{\text{ч}}$ ,  $\rho_{\text{ч}}$  — истинные скорости и истинные плотности жидкости и частиц соответственно.

Основные параметры порошков для модифицирования стали всегда можно найти в справочниках или сертификатах поставки. В качестве исходных данных известно отношение массы модификатора к массе заливаемого сплава  $\Pi = (G_2/G_1) \cdot 100\%$ , отсюда из формулы (2) получим расходную концентрацию двухфазного потока  $X = \Pi/(1 + \Pi)$ .

Чем тяжелее модификатор (WC), тем труднее принудить его к движению по литниковой системе, а главное, к всплытию в реакционной камере. В неподвижном жидком металле из-за высокой плотности модификатора полностью отсутствует самопроизвольное всплытие твердых частиц порошка (флотация). Движение частиц возможно только при интенсивном течении металла.

Еще одной важной характеристикой процесса модифицирования является скорость витания частицы — скорость жидкости **вертикального потока**, которая удерживает частицу в неподвижном состоянии (рис. 1, а). В режиме равновесия для частицы сферической формы диаметром  $d$  и массой  $m$ :  $ma = G - F$ . Сила тяжести с учетом архимедовой силы

$$G = (\rho_{\text{ч}} - \rho) \frac{g \pi d^3}{6} \quad (4)$$

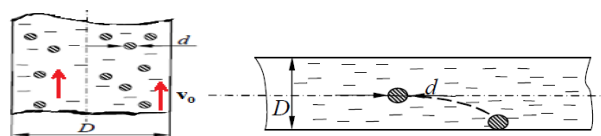


Рис. 1. Движение двухфазного потока по вертикальному (а) и горизонтальному участкам ограниченными стенками (б)

Сила сопротивления  $F$ , действующая на тело сферической формы диаметром  $d$ , со стороны потока жидкости, движущейся со скоростью  $V_0$ , определяем по формуле Стокса [4]

$$F = 6\pi \nu \rho_0 \frac{d}{2} \quad (5)$$

Движение частицы считаем равномерным, ее ускорение равно нулю, следовательно, можно написать  $G = F$ . Для определения скорости витания запишем последнее выражение с учетом (5), тогда получим при ламинарном режиме обтекания малых шарообразных частиц формулу Стокса

$$v_0 = \frac{gd^2}{18 \cdot \nu} \left( \frac{\rho_{\text{ч}}}{\rho} - 1 \right) \quad (6)$$

где  $g$  — ускорение свободного падения. При числе Рейнольдса  $Re = \frac{d \cdot v_0}{\nu} \leq 1$ , коэффициент сопротивления  $C_d = 24/Re$ .

При увеличении диаметра частиц скорость витания может быть также определена из условия равенства нулю равнодействующей сил тяжести, Архимеда и давления движущейся жидкости. При этом сила лобового сопротивления частицы определяется по формуле  $F = C_d \frac{\pi d^2}{4} \rho \frac{v_0^2}{2}$ . В результате получается известное выражение [5, 6]

$$v_0 = \sqrt{\frac{4g \cdot d}{3 \cdot C_d} \cdot \left( \frac{\rho_{\text{ч}}}{\rho} - 1 \right)} \quad (7)$$

где  $C_d$  — коэффициент сопротивления. Шарообразной частицы при  $Re = \frac{d \cdot v_0}{\nu} < 10^5$  его можно определить как

$$C_d = \frac{24}{Re} + 0,67 \sqrt{C_d} \approx \frac{24}{Re} + 0,48 \quad (8)$$

В реальных двухфазных потоках при расчете скорости витания необходимо учитывать влияние стенок формы и соседних частиц. Обычно это корректируется введением коэффициента сопротивления частиц или так называемого коэффициента стеснения  $E_{\text{ст}}$ . В результате можно написать

$$v_{0\text{-cm}} = E_{\text{ст}} \cdot v_0 \quad (9)$$

Коэффициент стеснения можно найти по эмпирической формуле, учитывающей объемную концентрацию двухфазного потока и размеры ограничивающих поток стенок:

$$E_{cm} = \left[ 1 - \left( \frac{d}{D} \right)^2 \right]^{3/2} (1 - \beta)^3$$

где  $D$  - размер канала.

Совершенно очевидно, что расчетная скорость потока жидкости при движении твердых частиц в вертикальных трубах для надежного перемещения материала должна быть больше скорости витания. Известно, что в системах пневматического транспорта в зависимости от весовой концентрации расчетная скорость жидкости обычно превышает скорость витания в 1,5—2 раза.

Если частицы имеют плотность больше, чем плотность жидкости, то они в неподвижной вязкой жидкости падают под действием собственного веса. Существует понятие - установившаяся **скорость осаждения**  $u_0$ . Для малых шарообразных частиц ее можно определить по формуле Стокса (6) (при  $Re \leq 1$ ), и эта скорость равна скорости витания  $u_0 = v_0$ .

Исследования, проводимые в данном направлении в разных технических областях, показали, что существуют эмпирические формулы, которые являются универсальными для всех режимов движения жидкости. Одной из них является эмпирическая формула расчета скорости осаждения (или скорости витания) частиц взвеси [7]

$$u_0 = \frac{1}{2} \left( \sqrt{\left( \frac{36\nu}{d} \right)^2 + 7,25 \cdot \left( \frac{\rho_{ч}}{\rho} - 1 \right) d \cdot g} - \frac{36\nu}{d} \right) \quad (10)$$

Для частиц карбида вольфрама WC диаметром  $d=100$  мкм при скорости движения жидкого металла  $V=1,6$  см/с и кинематической его вязкости  $\nu=0,86$  мм<sup>2</sup>/с число Рейнольдса не превышает  $Re = \frac{d \cdot |V - V_{ч}|}{\nu} \approx 1,86$ . При расчете для  $\Pi=1$  % по формуле Стокса (6) получено  $u_0 = 7,88$  мм/с, по формулам (7)-(8)  $u_0 = 7,74$  мм/с, а по формуле (10)  $u_0 = 7,0$  мм/с.

### Движение частиц по горизонтальному каналу, подъем частиц с горизонтальной поверхности

Более сложный характер имеет движение двухфазного потока жидкости в горизонтальной трубе (питателе).

Рассмотрим движение частицы твердой фазы диаметром  $d$  по **горизонтальному участку** с характерным размером  $D$  (рис. 1, б).

Взвешивание и перенос твердых частиц обусловлен целым рядом одновременно действующих факторов, присущих турбулентному потоку. Рассмотрим баланс сил, действующих на неподвижно лежащую на дне твердую частицу порошка. Поскольку вектор набегающего потока (силы инерции) направлен горизонтально, то основным фактором, определяющим механизм подъема частицы со дна, является наличие вертикальной составляющей вектора сил, действующих на твердую частицу, как показано на рис. 2.

На погруженную частицу действует сила тяжести, вектор которой направлен вертикально вниз, и выталкивающая сила Архимеда, вектор которой на-

правлен вертикально вверх. Подъемную силу учитывают во всех случаях при движении потоков, жидкости, переносящих твердые частицы. Учет этой силы производят в форме удельной разности плотностей  $(\rho_{ч} - \rho)/\rho$ . Подъемная сила является основным фактором, если плотность переносящей жидкости  $\rho$  сопоставима с плотностью частиц  $\rho_{ч}$ .

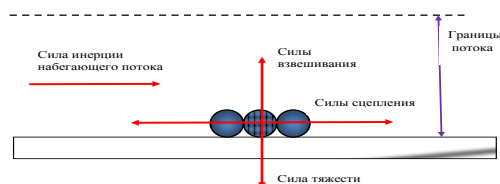


Рис. 2. Силы, действующие в потоке на твердую частицу

Сила трения или сила гидродинамического лобового давления возникает из-за разности скорости движения частиц и скорости набегающего потока жидкости. Она пропорциональна квадрату скорости, осредненной по площади проекции частицы на плоскость, перпендикулярную вектору скорости (миделево сечение  $S_{ч}$ )  $F_{тр} = \frac{C_d \rho S_{ч}}{2} \left( \frac{dx}{d\tau} \right)^2$ , где  $C_d$  - коэффициент лобового сопротивления. Наименьшим коэффициентом лобового сопротивления обладает частица, имеющая «тупой» нос и заостренную заднюю часть [8].

Значение и знак лобового воздействия потока изменяются со временем и зависят от него, и определяют, где находится частица в потоке. Пусть частица находится неподвижно на дне или медленно катится по дну напорного потока. Так как скорость жидкости существенно больше скорости частиц, то лобовое воздействие потока на частицы максимально.

Для случая, когда частица находится в толще потока, в области больших скоростей, и движется практически со скоростью потока, сила лобового сопротивления близка к нулю.

Для движущихся тел в жидкости, согласно теореме Н.Е. Жуковского, характерно возникновение подъемной силы, перпендикулярной скорости движения. В двухфазных средах циркуляционный поток появляется при вращении твердых частиц в жидкости. Окружающая твердые частицы жидкость вследствие ее вязкости начинает двигаться по круговым траекториям. Вращающиеся и движущиеся поступательно твердые частицы создают подъемную силу (эффект Магнуса). Теоретическая формула Н.Е. Жуковского для подъемной силы, возникающей при обтекании твердой частицы, имеет вид  $F_{ж} = \rho V \int \Gamma dz$ , где  $\Gamma$  - циркуляция, т.е. интеграл по замкнутому контуру частицы скорости потока жидкости  $\Gamma = \oint V dl$ .

Обтекание частицы в разных направлениях происходит с разной скоростью, поэтому в области, где скорость обтекания больше, давление уменьшается. В соответствии с уравнением Бернулли возникает сила, сдвигающая частицу с места или с текущей траектории. Есть более простая формула Жуковского-Кутта, подъемную силу определяют как  $F_{ж} = J \cdot \rho \cdot V$ ,

где  $J$  - интенсивность движения жидкости вокруг тела.

Если частицы имеют плотность большую плотности жидкости, то под действием силы тяжести они могут выпадать в осадок. Минимальная скорость потока, при которой твердая фаза не выпадает в осадок, называется критической  $V_{кр}$  и ее можно оценить, как это предлагается в работе [2], по формуле

$$V_{кр} = 1,02 \cdot u_0 \sqrt{\Pi \cdot \left(\frac{d}{D}\right)^{3,5}} \quad (11)$$

где  $u_0$  – гидравлическая крупность частиц примеси, мм/с;  $\Pi$  – процентное содержание твердой фазы в потоке, %.

Для эффективного транспортирования взвесей необходимо, чтобы скорость потока превышала критическую скорость  $V_{кр}$ , т. е. минимальную скорость потока, при которой твердые частицы движутся в жидкости без осаждения. При скоростях меньше критической начинается осаждение твердого материала. Величина этой скорости зависит от размеров твердых частиц, их плотности и концентрации. Для пневмотранспорта она может быть найдена по эмпирической формуле (все величины в системе СИ) [5]

$$V_{кр} = 5,6 \cdot D^{0,34} d^{0,36} \left(\frac{\rho_s}{\rho}\right)^{0,5} X^{0,25} \quad (12)$$

Для частиц карбида вольфрама диаметром  $d=100$  мкм при скорости движения жидкого металла  $V=1,6$  см/с минимальная скорость жидкости, при которой

они не выпадают в осадок, определенная по формуле (12), составляет  $V_{кр} = 53,5$  мм/с.

Таким образом, исходя из полученных оценок, можно констатировать:

1. Из-за плохого перехода частиц WC в жидкий металл расположение реакционной камеры для подачи порошка карбида вольфрама в нижней части питателя будет эффективным, только если скорость жидкого металла вблизи них составит более 53 мм/с.
2. Частицы карбида вольфрама не будут осажаться под действием силы тяжести на вертикальных участках каналов при движении металла со скоростью большей 7 мм/с.
3. При попадании металла с модификатором WC в отливку частицы порошка могут успеть полностью или частично выпасть на ее дно при резком снижении скорости металла в форме. Скорость осаждения частиц WC диаметром 100 мкм в покоящейся или сравнительно медленно движущемся металле составляет около 7 мм/с, что приведет к неравномерности концентрации частиц в затвердевшей отливке. Кроме того, на процесс влияет скорость затвердевания отливки, т.е. время нахождения неподвижного металла в жидком состоянии.
4. Предложенная модель внутриформенного модифицирования металла позволяет определять основные параметры процесса модифицирования: скорость потока металла в форме, диаметр частиц модификатора.

#### Список литературы

1. Производство стальных отливок: учебник для вузов / Козлов Л.Я., Колокольцев В.М., Вдовин К.Н. и др. М.: МИСиС, 2005. 315 с.
2. Ковалевич Е.В. Способы модифицирования чугуна для получения шаровидной формы графита // Литейное производство. 2006. №4. С. 9-13.
3. Дубицкий Г. М. Литниковые системы. Свердловск: Машгиз, 1962. 256 с.
4. Шашин В. М. Гидромеханика: учебник для техн. вузов. М.: Высшая школа, 1990. 384 с.
5. Альтшуль А. Д., Киселев П. Г. Гидравлика и аэродинамика (Основы механики жидкости). М.: Стройиздат 1975. 323 с.
6. Шатихина, Т.А. Гидрогазодинамика: учеб. пособие / Т.А. Шатихина; Рост. гос. ун-т путей сообщения. Ростов н/Д, 2009. 191 с.
7. Студёнов И. И., Шилова Н. А. Расчет гидравлической крупности взвеси при моделировании динамики концентрации взвешенных веществ в приустьевых районах арктических морей на примере Белого моря // Арктика: экология и экономика, 2015. №3(19). С. 40-47.
8. Зуйков А.Л. Гидравлика. Напорные и открытые потоки. Гидравлика сооружений: учебник. В 2 т. Т. 2. М.: МГСУ, 2015. 424 с.

#### Сведения об авторах

**Ячиков Игорь Михайлович** – д-р техн. наук, проф. кафедры ВТ и П, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: Jachikov@mail.ru.

**Вдовин Константин Николаевич** – д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой технологии металлургии и литейных процессов, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: [vdovin@magtu.ru](mailto:vdovin@magtu.ru).

**Горленко Дмитрий Александрович** - канд. техн. наук, ассистент кафедры технологии металлургии и литейных процессов, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.Носова», Магнитогорск, Россия.

**Феоктистов Николай Александрович** - канд. техн. наук, доц. кафедры технологии металлургии и литейных процессов, ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: [fna87@mail.ru](mailto:fna87@mail.ru).

---

#### INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

---

## MODELING OF THE PROCESS OF MODIFICATION DISPERSED PORSHKI

**Jachikov Igor Mikhailovich** – D.C. (Eng), Professor, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

**Vdovin Konstantin Nikolaevich** - D.Sc. (Eng.), Professor, Head of the Chair, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. E-mail: [vdovin@magtu.ru](mailto:vdovin@magtu.ru).

**Gorlenko Dmitrii Aleksandrovich** –Ph.D. (Eng.), Taechiry Assistant, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

**Feoktistov Nikolai Aleksandrovich** - Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia  
E-mail: [fna87@mail.ru](mailto:fna87@mail.ru).

**Abstract.** *The presented model of the process of modification of metal dispersed powders. Found that the carbides of tungsten will not adhere to the vertical parts of the channels during movement of the metal at a rate greater 7 mm/s. In addition, the process of modification affected the rate of solidification of the casting, ie the time spent immobile metal in a liquid state. The proposed model of the in form of modification of metals allows to identify the main process parameters of modification: the rate of flow of metal in the shape, the particle diameter of the modifier.*

**Keywords:** *Model, within a uniform modification, metal, casting, solidification.*

---

Ссылка на статью:

Моделирование процесса модифицирования дисперсными порошками / Ячиков И.М., Вдовин К.Н., Горленко Д.А., Феоктистов Н.А. // Теория и технология металлургического производства. 2017. №3(22). С. 10-14.

Modeling of the process of modification dispersed porshki / Jachikov I. M., Vdovin K. N., Gorlenko D. A., Feoktistov N. A. // Teoria i tehnologia metallurgiceskogo proizvodstva. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2017, vol. 22, no. 3, pp. 10-14.

## ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

УДК 621.742.4

Фирстов А.П.

## СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ГЕЛЯ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

**Аннотация.** Применение литейных красок на основе натриевых жидких стекол с пористой структурой позволит сократить дефектность отливок, улучшить качество поверхностного слоя отливки и снизить затраты на ее механическую обработку.

**Ключевые слова:** структура, жидкое стекло, литейная краска.

Формирование структуры геля кремниевой кислоты происходит под действием разнообразных и взаимосвязанных физико-химических процессов, протекающих одновременно [1, 2]. Основными процессами, идущими при химическом отверждении и образовании геля кремниевой кислоты, являются изменения структурных элементов, приводящие истинный раствор в коллоидный. К этим процессам относятся [3- 6]:

- слипание не связанных в молекулу дигидроортокремниевой кислоты ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$ ), свободных оксидов кремния ( $\text{SiO}_2$ ) в группы из 9 - 15 элементов первичных частиц;
- образование качественно новых объектов, получивших название мицелл (вторичные частицы);
- коагуляция мицелл и образование пространственной структуры геля кремниевой кислоты (третичные частицы).

Помимо структурных изменений происходят изменения с компонентами покровного слоя. Литейные краски на основе жидкого стекла отверждаемые сушкой, образуют на своей поверхности корку, которая препятствует миграции дисперсионной среды. Литейные краски на основе жидкого стекла, химически отверждаемые, образуют пористую структуру [3, 4, 7], которая приводит:

- к испарению воды со свободной поверхности формируемого слоя краски в атмосферу;
- к диффузии дисперсионной среды в капиллярно-пористые слои под действием капиллярных сил;
- к диффузии дисперсионной среды к образовавшимся третичным частицам с созданием диффузионного слоя вокруг этих частиц.

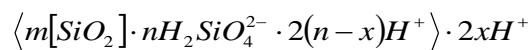
После отверждения пограничного слоя краски и образования в нем пространственной структуры геля кремниевой кислоты поверхностный слой краски становится передатчиком воды из внутренних слоев в атмосферу.

Площадь свободной поверхности жидкости, с которой происходит испарение, не остается неизменной. Вначале эта площадь равна площади свободной поверхности поверхностного слоя. При образовании геля кремниевой кислоты площадь испарения уменьшается за счет образования капилляров твердыми частицами (глобулами) [8].

Сразу после формирования поверхностного слоя покрытия и фиксации огнеупорного материала гелем

кремниевой кислоты вода устремляется в образовавшиеся частицами капилляры. Глубина внедрения зерен наполнителя зависит от вязкости раствора, размера, формы и удельной массы частиц огнеупорного материала.

Раствор ортокремниевой кислоты ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) представляет собой коллоидный раствор кремниевой кислоты в воде. То есть дисперсионная среда как сплошная или непрерывная фаза представлена в данном случае водой. Дисперсионная фаза, раздробленная и распределенная в дисперсионной среде, представлена мицеллами кремнезема. Каждая мицелла окружена двойным электрическим слоем из отрицательных и положительных ионов на ее поверхности:

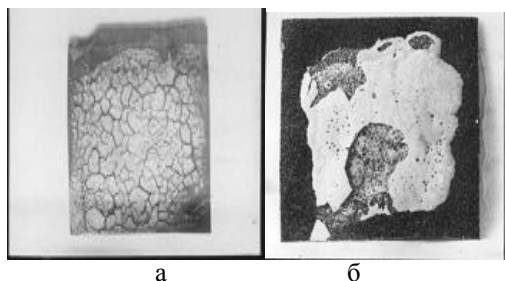


Это происходит потому, что молекулы, которые находятся на поверхности коллоидных частиц, вступают в химическую реакцию с дисперсионной средой (водой). Продуктом этой реакции является ортокремниевая кислота  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . При образовании геля мицеллы под действием ван-дер-ваальсовых сил коагулируют, образуя крупные коллоидные частицы, создающие пространственные структуры (глобулы). Процесс образования геля сопровождается реакциями поликонденсации.

Глобула представляет собой золь кремниевой кислоты, стабилизированный гидроксидами щелочных металлов и содержащий силанольные группы ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ). Эти группы поликонденсируются с образованием прочных силоксановых связей ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ). При этом выделяется свободная или конденсационная вода [9-11].

Превращение в поверхностном слое эластичного золя кремниевой кислоты в хрупкий гель сопровождается образованием капиллярно-пористой структуры [2,3,12]. Если внутри пористого тела, заполненного дисперсионной средой, происходит ее испарение, то начинается движение жидкости в зону испарения. В образующиеся капилляры начинается диффузия дисперсионной среды, составляющей коллоидный раствор. Скорость увеличения внутренних напряжений превышает скорость увеличения прочностных характеристик поверхностного слоя.

Характер испарения воды различен, как обработанного кислотой натриевого жидкого стекла (см. рисунок, а), так и у натриевого жидкого стекла, не обработанного кислотным отвердителем (см. рисунок, б). Время нахождения поверхностного слоя определялось полным его разрушением.



а б  
Характер испарения воды с поверхностного слоя

Очевидно, что поверхностный слой натриевого жидкого стекла, не обработанного кислотным отвердителем, влупчиваются и нарушается целостность. В поверхностном слое натриевого жидкого стекла, обработанного кислотой, испарение воды идет равномерно со всей площади покрытия, и при разрушении покрытия отслаивание не наблюдается. Происходит только разрушение покрытия с равномерным растрескиванием по всей площади.

Впитывание растворителя формой или стержнем и испарение его со свободной поверхности отверждаемого слоя приводит к уменьшению концентрации воды на обеих границах отверждаемого слоя. А так как система стремится к равновесному распределению концентраций, отверждение поверхностного слоя сопровождается диффузионными процессами.

Анализ формирования структуры геля кремниевой кислоты подтверждает возможность промышленного применения натриевых жидких стекол в качестве литейных красок для получения качественного поверхностного слоя фасонного изделия.

#### Сведения об авторах

**Фирстов Александр Петрович** – канд. техн. наук, доц., Нижнетагильский технологический институт (филиал) Уральского Федерального Университета, E-mail: [first55@mail.ru](mailto:first55@mail.ru).

Опытные исследования дают положительное решение по применению пористых структур натриевого жидкого стекла в литейном производстве в качестве защитного поверхностного слоя на литейной форме [13].

#### Список литературы

1. Борсук П.А., Лясс А.М. Жидкие самотвердеющие смеси. М.: Машиностроение, 1979. 255 с.
2. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства, применение. К.: Наук. думка, 1973. 200 с.
3. Айлер Р. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М.: Госстройиздат, 1959. 92с.
4. Айлер Р. Химия кремнезёма. М.: Мир, 1982. Ч. 1. 416 с.
5. Рыскин Я. И., Ставицкая Г. П. Водородная связь и структура гидросиликатов. Л.: Наука, 1972. 165 с.
6. Фирстов А.П. Макро- и микроструктура отверждаемого жидкого стекла // Литейщик России. 2015. № 7. С. 15 – 20.
7. Грузман В.М., Фирстов А.П. Противозерозионные формовочные покрытия литейных форм // VII Всероссийская научно-практическая конференция «Литейное производство сегодня и завтра». СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та, 2008, С. 73 – 75.
8. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избр. тр. М.: Наука, 1979. 381 с.
9. Стрелко В.В. Механизм полимеризации кремневых кислот. Коллоидн. ж., 1970, т. 32, N 3. С. 430 – 436.
10. Vail I.C. Soluble Silicates. New York. 1952, vol. 1, 2.
11. Фирстов А.П. Об отверждении жидко-стекольных связующих // Литейщик России. 2009. № 12. С. 40 – 41.
12. Валисовский И.В. Пригар на отливках. М., Машиностроение, 1983. 192 с.
13. Грузман В.М., Фирстов А.П. Жидкостекольные литейные краски // Литейное производство. 2006. №9. С.16 – 17.

#### INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

### STRUCTURAL ORGANIZATION OF THE GEL OF SILICIC ACID

**Firstov Alexander Petrovich** – Ph.D. (Eng.), associate Professor, Nizhny Tagil Technological Institute (branch), Ural Federal University, Nizhny Tagil, Russia. E-mail: [first55@mail.ru](mailto:first55@mail.ru)

**Abstract.** The use of foundry paints based on liquid sodium glass with a porous structure will reduce the defects of castings, to improve the quality of the surface layer of the casting and reduce the cost of machining.

**Keywords:** structure, liquid glass, foundry paint.

Ссылка на статью:

Фирстов А.П. Структурная организация геля кремниевой кислоты // Теория и технология металлургического производства. 2017. №3(22). С. 15-16.

Firstov A. P. Structural organization of the gel of silicic acid // Teoria i tehnologia metallurgiceskogo proizvodstva. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2017, vol. 22, no. 3, pp. 15-16.



## МЕТАЛЛУРГИЧЕСКАЯ ТЕПЛОТЕХНИКА

УДК 621.746.628.4

Савинов А.С., Постникова А.С., Радомская В.В.

## РАСЧЕТ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ СЛОЯ СЫРОЙ ПЕСЧАНО-ГЛИНИСТОЙ ФОРМЫ С РАЗЛИЧНОЙ ВЛАЖНОСТЬЮ

**Аннотация.** В работе получена функция эквивалентной теплоемкости, обеспечивающая учет теплотрат на нагрев и испарение воды в слое формовочной смеси с начальной влажностью 2-10%. Найденная функция позволяет учесть температурное изменение удельной теплоемкости оксида кремния песчано-глинистой формы (ПГФ), а также может быть применена в численном решении задачи теплопроводности методом конечных разностей.

**Ключевые слова:** уравнение теплопроводности, метод конечных разностей, эквивалентная теплоемкость, сырая песчано-глинистая форма.

Одним из основных разделов теории литейных процессов является тепло-массоперенос в системе «отливка-форма». С тепловым состоянием отливки в процессе ее кристаллизации и охлаждения напрямую связано получение качественного, бездефектного литого изделия [1-5]. Механические свойства тела отливки, зависящие от макро- и микроструктуры, силовые процессы, происходящие в системе и приводящие к возможному образованию брака по трещинам [6, 7], - все это напрямую связано с тепловым состоянием отливки и формы. Качественное прогнозирование и управление тепловыми процессами есть ключ к получению здорового тела литого изделия [9, 10]. Нестационарный перенос тепла в системе «отливка-форма» может быть описан уравнением Фурье-Кирхгофа [11, 12], устанавливающим связь между температурой и временем в любой точке пространства:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q(x, y, z, t, T) \quad (1)$$

где  $\rho$  – плотность тела, кг/м<sup>3</sup>;

$c$  – удельная теплоемкость, Дж/кг<sup>0</sup>С;

$T$  – температура, °С;

$\lambda$  – теплопроводность, Вт/м<sup>0</sup>С;

$Q(x, y, z, t, T)$  – мощность внутренних источников тепла, Вт.

Данное уравнение описывает все возможные варианты теплопереноса. Для применения его к описанию тепловых процессов в системе «отливка - форма» необходимо введение условий однозначности (геометрические, физические, начальные и граничные условия) [13].

При решении практических тепловых задач зачастую можно существенно упростить выражение (1), без потери значимости получаемого результата. Так, если в исследуемом объекте

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \gg \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \text{ и } \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \gg \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$$

то уравнение (1) может быть записано как

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q(x, t, T) \quad (2)$$

Решение такого уравнения зачастую позволяет получить удовлетворительный результат применительно к условиям литейных процессов.

При решении дифференциального уравнения теплопроводности (1), (2) в частных производных широко используется метод конечных разностей (МКР). Идея МКР решения краевых задач весьма проста и основана на замещении производных в дифференциальном уравнении теплопроводности конечно-разностными аппроксимациями. При использовании МКР для задач теплопроводности твердое тело представляется в виде совокупности узлов. Заменяя частные производные дифференциального уравнения конечными разностями, получаем систему линейных алгебраических уравнений для определения температуры как локальной характеристики в каждом  $i$ -м узле сетки [13].

Рассмотрим тепловые процессы, происходящие при нагреве  $i$ -го слоя сырой формовочной смеси. Тепло  $Q$ , затраченное на прогрев сырого слоя формы, раскладывается на следующие составляющие [14]:

$$Q = Q_{см} + Q_{воды} + Q(x, y, z, t, T) \quad (3)$$

где  $Q_{см}$  – тепло, затраченное на прогрев слоя смеси, Дж/кг<sub>смеси</sub>;

$Q_{воды}$  – тепло, затраченное на нагрев влаги в слое смеси, Дж/кг<sub>смеси</sub>;

$Q(x, y, z, t, T)$  – тепло, затраченное на парообразование влаги в слое смеси, Дж/кг<sub>смеси</sub>.

Одним из наиболее сложных вопросов при расчете температурного поля сырой ПГФ является учет теплоты парообразования  $Q(x, y, z, t, T)$  при высыхании слоя смеси в температурном интервале  $(T_{исп} - T_0)$ .

Учет данного эффекта в математическом моделировании теплового состояния возможен за счет изменения в сторону увеличения теплоемкости формы на температурном интервале  $(T_{исп} - T_0)$  так, чтобы выполнялось следующее равенство [15]:

$$\int_{T_0}^{T_{исп}} C_{доб}^{\phi} dT = L \frac{U_0}{100} + Q_{воды} \quad (4)$$

где  $(T_{исп} - T_0)$  – температурный интервал полного испарения влаги, К;

$C_{доб}^{\phi}$  – добавочное значение теплоемкости  $i$ -го слоя формовочной смеси, компенсирующее теплотеплопоглощение при нагреве и парообразовании, Дж/кг<sub>смеси</sub>К;

$U_0$  – начальная влажность формы, %;

$L$  – теплота парообразования воды,  $L = 2,26 \cdot 10^6$  Дж/кг.

Таким образом, эквивалентная объемная теплоемкость  $C_{эkv}^{\phi}$  слоя формы, применяемая в качестве условия однозначности при решении уравнения теплопроводности (1), с учетом затрат тепла на нагрев и парообразование может быть описана следующей зависимостью:

$$C_{эkv}^{\phi} = \rho_{сух} C_{SiO_2} + \rho_{формы} C_{доб}^{\phi} \quad (5)$$

где  $C_{эkv}^{\phi}$  – эквивалентная теплоемкость литейной формы, Дж/кг<sub>смеси</sub>К;

$C_{SiO_2}$  – теплоемкость оксида кремния в смеси, Дж/кгК;

$\rho_{формы} \cdot \rho_{сух}$  – начальная плотность формы и плотность сухого слоя смеси при полном испарении влажности, кг/м<sup>3</sup>.

В первом приближении удельную теплоемкость сухого слоя смеси  $C_{SiO_2}$  можно выразить через удельную теплоемкость основного компонента ПГФ – оксида кремния  $SiO_2$ . Изменение молярной теплоемкости с повышением температуры представлено графически на рис. 1 [16].

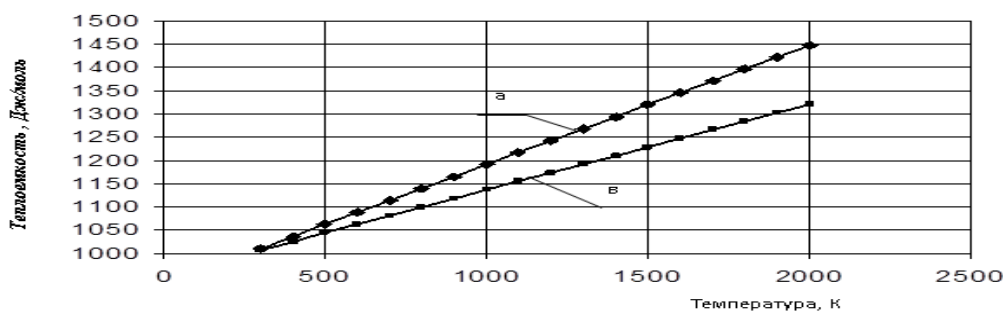


Рис.1. Зависимость молярной теплоемкости  $C_{SiO_2}^{мол}$  от температуры: а – стекловидное состояние; в – β-тридимит

Удельные массовые значения теплоемкости, отбраженные на рис. 1, могут быть выражены следующими зависимостями [16]:

для стекловидного состояния кварца

$$C_{SiO_2} = \left( 56,06 + 15,42 \cdot T \cdot 10^{-3} - 14,46 \cdot 10^{-5} \cdot \sqrt{T} \right) \frac{1000}{M_{SiO_2}} \quad (6)$$

с кристаллической структурой β-тридимит

$$C_{SiO_2} = \left( 57,15 + 11,06 \cdot T \cdot 10^{-3} \right) \frac{1000}{M_{SiO_2}} \quad (7)$$

где  $M_{SiO_2}$  – молярная масса кварцевого песка,  $M_{SiO_2} = 60$  г/моль.

$T$  – температура материала, К.

Особенность применяемого метода расчета теплового поля в том, что уменьшение расчетных временных и пространственных интервалов ведет к увеличению точности прогноза, поэтому в большинстве случаев принимаемые пространственные интервалы, при моделировании теплового поля данным методом, на порядки меньше толщины всего слоя формы. Это дает нам основание предполагать, что в первом приближении вид функции распределения добавочной теплоемкости по толщине единичного пространственного интервала незначительно влияет на конечный результат расчета. Однако на начальном этапе нагрева слоя формы в температурном интервале  $(T_{исп} - T_0)$  происходит нарастание теплотеплопоглощения слоем сме-

си, носящее экстремальный характер, которое снижается в связи с уменьшением влаги в слое смеси (рис. 2). Такой характер распределения добавочной теплоемкости  $C_{доб}^{\phi}$  может быть выражен следующим выражением, применение которого для описания исследуемого процесса может быть с использованием методики, детально описанной в работах [17, 18]:

$$y = e^{-\frac{x^2}{a}} \quad (8)$$

Известны работы [9, 19], в которых для описания процесса испарения влаги используется функция добавочной теплоемкости, обеспечивающая учет теплотеплопоглощения в пределах 20 – 100 °С. Однако опыты показывают [20], что наиболее интенсивное испарение влаги происходит вблизи 100 °С, поэтому в работе в первом приближении принят температурный интервал испарения влаги  $(T_{исп} - T_0) = (95 - 100)$  °С.

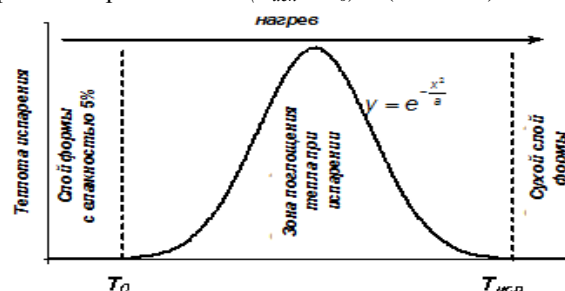


Рис.2. Поглощение тепла затраченного на испарение влаги в элементарном слое формовочной смеси  
При записи аргумента функции (5) как

$$x = T_i^n - 97,5 \quad (9)$$

где  $T_i^n$  – температура  $i$ -го слоя формовочной смеси при применении МКР, °С, обеспечивается положение экстремума в середине температурного интервала ( $T_{исп} - T_0$ ). Распределение функции (8), в требуемых температурных интервалах, регламентируется записью параметра  $a$ , как

$$a = 25,22e^{-3.342-3 \cdot 10^{-5}(T_{исп}-T_0)} \quad (10)$$

Интегрирование выражения (8) с граничными условиями (9), (10) дает нам следующую зависимость площадей  $S$  от варьируемого температурного интервала ( $T_{исп} - T_0$ ):

$$S = 0,337 (T_{исп} - T_0) \quad (11)$$

Количество тепла, затрачиваемое на нагрев и испарение влаги в формовочной смеси с различным содержанием влажности  $U_0$ , сведем в таблицу.

Количество тепла, затраченное на нагрев и испарение влаги в 1 кг формовочной смеси

Количество тепла	Содержание влаги $U_0$ , %				
	2	4	6	8	10
$L \frac{U_0}{100} + Q_{воды}$ , Дж/кг смеси	51920	103840	155760	207680	259600
$\int_{T_{соз}}^{T_{ликв}} C_{доб} dT$ , Дж/кг смеси	51920,3	103840,7	155761	207681	259601

Используя данные таблицы, найдена зависимость тепла, затраченного на нагрев и испарение влаги в зависимости от  $U_0$  формовочной смеси в пределах 2 - 10% .

$$L \frac{U_0}{100} + Q_{воды} = 2,596 \cdot 10^4 U_0, 2 < U_0 < 10 \%. \quad (12)$$

Подставив выражения (9), (12) в уравнение (8), получим функцию добавочной теплоемкости, позволяющую учесть при применении МКР теплозатраты на нагрев и испарение влаги в слое формовочной смеси.

$$C_{доб}^{\phi} = 15,431 \cdot 10^3 U_0 e^{-1.11(T_i^n - 97,5)^2} \quad (13)$$

Интегрирование выражения (13) на участке ( $T_{исп} - T_0$ ) дает нам значения тепла, представленные в таблице. Графическое распределение удельной добавочной теплоемкости по интервалу ( $T_{исп} - T_0$ ) изображено на рис. 3. Среднее отклонение  $\varepsilon$  между расчетным

и фактическим значением теплоты, рассчитанное по формуле

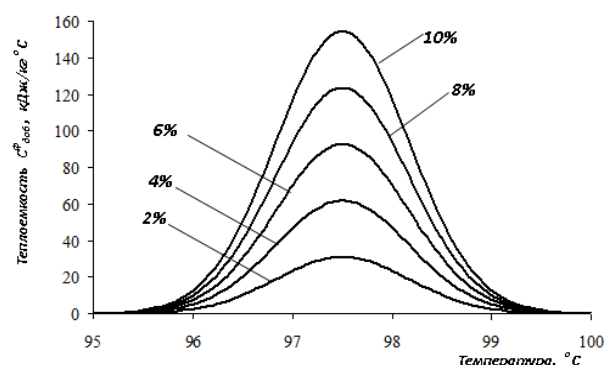


Рис. 3. Изменение добавочной теплоемкости  $C_{доб}^{\phi}$  в интервале ( $T_{исп} - T_0$ ) для слоя формовочной смеси с различной влажностью

$$\varepsilon = \frac{\left( L \frac{U_0}{100} + Q_{воды} \right) - \int_{T_{соз}}^{T_{ликв}} C_{доб} dT}{\left( L \frac{U_0}{100} + Q_{воды} \right)} \cdot 100\% \quad (14)$$

составило 0,015%, что говорит о достаточной сходимости фактического и расчетного значений теплоты, затраченной на нагрев и испарение влаги в слое формовочной смеси.

Подставив выражения (6), (13) в выражение (5) получим функцию эквивалентной теплоемкости учитывая температурное изменение теплоемкости оксида кремния в слое формовочной смеси, а также теплозатраты на нагрев и испарение влаги.

$$C_{экв}^{\phi} = (952,5 + 184,33 \cdot [T_i^n + 273] \cdot 10^{-3}) \rho_{сух} + \begin{cases} U_0 = 0; \\ 2 \leq U_0 \leq 10. \end{cases} \quad (15)$$

$$+ 15,431 \cdot 10^3 U_0 \rho_{формы} e^{-1.11(T_i^n - 97,5)^2}$$

Полученное выражение может быть использовано как для сухой, так и сырой литейной формы с начальной влажностью 2 - 10% .

Таким образом, в результате проведенной работы получено выражение эквивалентной теплоемкости, обеспечивающее учет теплового изменения теплоемкости оксида кремния как основного компонента песчано-глинистой литейной формы, а также теплозатраты на нагрев и испарения воды слоя сырой ПГФ влажностью от 2 до 10%.

### Список литературы

1. Исследование физических свойств сухих песчано-глинистых литейных форм / А.С. Савинов, А.С. Тубольцева, В.П. Дзюба, К.А. Фролушкина; ФГБОУ ВПО «МГТУ». Магнитогорск, 2012. 41с. Деп. в ВИНТИ 11.03.2012, №81 - В2012.
2. Савинов А.С., А.С. Тубольцева, Е.В. Синицкий Исследование деформационной способности песчано-глинистых смесей // Вестник Магнитогорского государственного техниче-

- ского университета им. Г.И. Носова. 2011. №1 С. 29-32.
3. Антошкина, Е. Г., Смолко В.А. Процессы формирования прочности песчаных формовочных и стержневых смесей // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия». 2012. № 15 (274). С. 6 - 8.
  4. Илларионов И.Е. Теоретические основы формирования физико-механических свойств песчано-глинистых смесей // Труды НГТУ им. П.Е. Алексеева. 2011. № 1(86). С. 233.
  5. Kolokoltsev, V.M. Calculation of Impeded Shrinkage Casting Processes in Sand Layer/ V.M. Kolokoltsev, A.S. Savinov, A.S. Tuboltseva // Materials Science Forum. 2016. v. 870, pp. 516-522.
  6. А.С. Савинов, А.С. Тубольцева Определение напряжений в кристаллизующемся слое стенки отливки // Теория и технология металлургического производства. 2014. №1. С. 61-63.
  7. Савинов А.С., Тубольцева А.С. Расчет напряжений в углеродистых сталях при высоких температурах // Современные технологии в машиностроении: сб. XV Междунар. науч.-техн. конференции. Пенза: Приволжский дом знаний, 2011. С. 38-40.
  8. Вдовин К.Н., Савинов А.С., Феоктистов Н.А. Прогнозирование трещиноустойчивости крупных стальных отливок // Литейное производство. 2014. № 12. С. 8 - 10.
  9. А.С. Савинов, А.С. Тубольцева, Д.В. Варламова Расчет теплового поля сырой песчано-глинистой формы. // Черные металлы. 2011. Спец. вып. С. 36-38.
  10. Колокольцев В.М., Сеницкий Е.В., Савинов А.С. Моделирование температурных полей при получении отливок // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2015. № 3. С.39 -43.
  11. Арутюнов В.А., Бухмиров В.В., Крупенников С.А. Математическое моделирование тепловой работы промышленных печей: учебник для вузов. М.: Metallurgy, 1990. 239 с.
  12. Савинов А.С., Андреев С.М., Тубольцева А.С. Программа расчета тепловых полей в литейных системах // Литейщик России. 2013. №3. С. 39-42.
  13. Кузнецов Г.В., Шеремет М.А. Разностные методы решения задач теплопроводности. Томск: Изд-во ТПУ, 2007. 172 с.
  14. Учет теплоты парообразования в расчете теплового поля сырой песчано-глинистой формы / А.С. Савинов, А.С. Тубольцева, В.Г. Паршин и др. // Литейные процессы: межрегион. сб. науч. трудов. Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2010. С.124 – 128.
  15. Определение теплоемкости формовочной смеси при расчете теплового поля сырой песчано-глинистой формы / Савинов А.С., Тубольцева А.С., Радомская В.В. и др. // Современная металлургия начала нового тысячелетия: сб. науч. тр. Ч. I. Липецк: ЛГТУ, 2010. С. 32-36.
  16. Физико-химические свойства окислов: справочник / под ред. Г.В. Самсонова. М.: Metallurgy, 1978. 320 с.
  17. Савинов А.С. Учет теплоты кристаллизации при применении разностных схем расчета температурного поля затвердевающей стенки отливки // Альманах современной науки и образования. Тамбов: Грамота, 2011. № 6. С.81-84.
  18. Савинов А.С. Расчет теплоемкости затвердевающей стенки отливки // Теория и технология металлургического производства: межрегион сб. науч. тр. Магнитогорск: МГТУ, 2011. Вып. 11. С. 130 – 133.
  19. А.С. Савинов, А.С. Тубольцева Расчет миграции влаги в сырой песчано-глинистой форме: монография // Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2011. 98 с.
  20. Вейник А. И. Термодинамика литейной формы. М.: Машиностроение, 1968. 335 с.

#### Сведения об авторах

**Савинов Александр Сергеевич** – д-р техн. наук, директор института металлургии машиностроения и материалообработки, ФБГОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: savinov\_nis@mail.ru

**Постникова Алена Сергеевна** – ст. преп. каф. механики, ФБГОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия.

**Радомская Валерия Вячеславовна** – магистрант каф. технологии металлургии и литейных процессов, ФБГОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: ttmp@magtu.ru

---

#### INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

---

### CALCULATION OF THE SPECIFIC HEAT CAPACITY OF THE LAYER OF RAW SAND-CLAY FORMS WITH DIFFERENT HUMIDITY

**Savinov Alexander Sergeevich** – D. Sc. (Eng.), Director of the Institute of metallurgy engineering and materialbalance, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. E-mail: savinov\_nis@mail.ru

**Postnikova Alena Sergeevna** – Assiatant Professor, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

**Radomskaya Valeriya Vyacheslavovna** – graduate student, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. E-mail: ttmp@magtu.ru

**Abstract.** In this paper we obtain a function equivalent to the heat-sensitive heat consumption for heating and evaporation of water in the layer of sand with an initial RH-ness 2 - 10%. Found function allows to take into account temperature change specific heat capacity of silica sand form (PGF), and can be changed in the numerical solution of heat conduction problem by finite difference method.

**Key words:** Heat equation, finite difference, equivalent heat, damp sandy-argillaceous form.

---

Ссылка на статью:

Савинов А.С., Постникова А.С., Радомская В.В. Расчет удельной теплоемкости слоя сырой песчано-глинистой формы с различной влажностью // Теория и технология металлургического производства. 2017. №3(22). С. 17-21.

Savinov A. S., Postnikova, A. S., Radomskaya V. V. Calculation of the specific heat capacity of the layer of raw sand-clay forms with different humidity. // *Teoria I tehnologia metallurgiheskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2017, vol. 22, no. 3, pp. 17-21.

# РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ В ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

УДК 669. 292 : 669. 054

Махоткина Е.С., Шубина М.В.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ ВАНАДИЯ ИЗ РУДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ КУСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ

**Аннотация.** Хвосты Кусинского месторождения титаномагнетитов Южного Урала являются не только источником загрязнения окружающей среды, но и ванадийсодержащими сырьевыми ресурсами. В статье представлены результаты гидрометаллургического извлечения ванадия из указанного рудного материала различными методами с применением одно- и двухстадийного водного и кислотного выщелачивания. Среди использованных схем извлечения ванадия из хвостов руды наиболее эффективным являлся окислительный обжиг исходного сырья с содой и дальнейшее водное выщелачивание (степень извлечения ванадия составила  $\alpha = 80 - 89 \%$ ). Применение операции кислотной промывки обеспечило доизвлечение ванадия до 6 - 8 %.

**Ключевые слова:** титаномагнетиты, хвосты рудного сырья, степень извлечения ванадия, окислительный обжиг, выщелачивание.

Полное освоение природных минеральных ресурсов невозможно без переработки отходов производства прошлых лет, к которым относятся техногенные объекты, хвосты отработанных месторождений. Экономическая целесообразность вовлечения во вторичную переработку хвостов месторождений определяется существенными запасами этого сырья, их доступностью, информативностью и содержанием в них ценных компонентов. При этом данные ресурсы одновременно являются источником загрязнения окружающей среды. На территории России, по оценкам специалистов, запасы такого сырья могут достигать 110 млрд т [1]. В хвостохранилища укладывается около 5 т хвостов на 1 т производимого концентрата [2]. Таким образом, хвостохранилища представляют собой накопители отходов переработки различных руд и относятся к числу экологически потенциально опасных инженерных объектов [3]. Очевидно, что переработка отходов горного производства – это важнейшая составляющая часть современных экологически чистых, безотходных и высокоэффективных технологий. Кроме того, исключение из технологической цепочки наиболее дорогостоящих операций – добычи, дробления, измельчения и классификации – снижает затраты на извлечение ценных компонентов из данного сырья.

В связи с этим актуальным является анализ возможности переработки хвостов Кусинского месторождения титаномагнетитов, расположенного на Южном Урале в Кусинском районе вблизи ст. Титан. Кусинские титаномагнетиты – это полиметаллическая руда, содержащая ряд ценных элементов: железо, титан, ванадий и кобальт [4,5]. Цель проведенного исследования – извлечение ванадия из рудного материала хвостов Кусинского месторождения. Титаномагнетиты при переработке подвергают обогащению магнитной сепарацией, поэтому объектами исследования служили исходная руда, магнитные и немагнитные хвосты Кусинского месторождения. Химический состав исходного материала представлен в табл. 1.

При работе с хвостами Кусинского месторождения использовали различные подходы и методы гидрометаллургического извлечения, что позволило сравнить их эффективность для переработки данного сырья [6 - 15].

Первая серия экспериментов включала две стадии обработки образцов:

1 – обжиг сырья с солями натрия (NaCl) с последующим выщелачиванием водой при средней температуре 75°C;

2 – обработка шламов растворами серной кислоты (pH~1) при таком же температурном режиме.

Обжиг проводили при температуре 700°C в течение 1 часа. Назначение обжига – образование ванадата натрия (NaVO<sub>3</sub>), представляющего собой водорастворимую соль ванадиевой кислоты. Обработка шламов сернокислотными растворами после водного выщелачивания осуществлялась для повышения степени извлечения ванадия. Содержание перешедшего в раствор ванадия определяли рентгенофлуоресцентным анализом на энергодисперсионном спектрометре, а также методом титрования с применением соли Мора [16, 17]. Результаты экспериментов в виде степени извлечения ванадия после первой ( $\alpha_1$ ) и второй ( $\alpha_2$ ) стадий обработки образцов, а также их суммарное значение ( $\alpha_{\text{общ}}$ ) представлены в табл. 2.

Согласно полученным данным в первой серии экспериментов, при указанном выше двухстадийном способе степень извлечения ванадия невелика и не сколько возрастала при увеличении содержания ванадия в исходном материале.

Вторая серия экспериментов включала предварительную обработку образцов серной кислотой (1:1) до полного поглощения (1 сутки), а затем две стадии обработки [18]:

1 – окислительный обжиг при температуре 700°C в течение 2 часов с последующим водным выщелачиванием при температуре ~ 70-75°C в течение 2 часов;

2 – сернокислотное выщелачивание шламов при таком же термовременном режиме.

Проведённый рентгенофлуоресцентный анализ растворов после выщелачивания показал присутствие в нём, помимо ванадия, еще и титана, марганца, меди, кальция, железа. Результаты экспериментов в виде степени извлечения ванадия после первой ( $\alpha_1$ ) и второй ( $\alpha_2$ ) стадий обработки образцов, а также их суммарное значение ( $\alpha_{\text{общ}}$ ) представлены в табл. 3.

Согласно полученным данным во второй серии экспериментов, указанный выше двухстадийный способ извлечения ванадия из руд не позволил получить металл в достаточных количествах. При этом наилучший результат достигнут для руды с наименьшим содержанием ванадия.

В третьей серии экспериментов образцы хвостов руды подвергли окислительному обжигу при 950 °С вместе с карбонатом натрия (нагрев до заданной температуры 1 час, выдержка при этой температуре 1 час) с последующим водным выщелачиванием [19 – 22]. Результаты экспериментов в виде степени извлечения ванадия представлены в табл. 4.

Согласно полученным данным в третьей серии экспериментов, степень извлечения ванадия значи-

тельно превышала достигнутые ранее и составила 83 % для образца с наибольшим содержанием оксида ванадия (V).

Таким образом, проведённые исследования показали возможность использования хвостов Кусинского месторождения в качестве сырья для извлечения ванадия и позволили сделать следующие выводы:

- извлечение ванадия из хвостов рудного сырья в раствор обеспечивается водным и кислотным выщелачиванием;

- режимы выщелачивания необходимо выбирать в зависимости от первичной обработки сырьевых источников;

- среди примененных схем извлечения ванадия из руд наиболее эффективным является окислительный обжиг исходного сырья с содой и дальнейшее водное выщелачивание (степень извлечения ванадия составила  $\alpha = 80 - 89 \%$ );

- применение операции кислотной промывки обеспечивает доизвлечение ванадия в количестве 6 – 8 %.

Таблица 1

Химический состав исходного материала

Обозначение образца	Массовая доля, %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>общ</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	iO <sub>2</sub>	P	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Исходная руда №0	28,6	10,0	22,89	0,11	3,12	9,44	-	<b>0,36</b>	0,3
№1	35,6	15,3	13,8	0,11	5,07	6,36	0,1	<b>0,15</b>	0,1
№2	31,7	10,6	17,81	0,12	3,81	12,02	-	<b>0,29</b>	0,12
№3	22,4	8,7	30,60	0,08	1,93	7,52	-	<b>0,53</b>	0,52

Таблица 2

Результаты первой серии экспериментов

Обозначение образца	Содержание V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	Степень извлечения ванадия после 1 и 2 стадий обработки образцов, %		
		$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_{\text{общ}}$
Исходная руда №0	0,36	10,4	6,0	16,4
№1	0,15	6,8	-	6,8
№2	0,29	-	15,8	15,8
№3	0,53	7,8	8,6	16,4

Таблица 3

Результаты второй серии экспериментов

Обозначение образца	Содержание V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	Степень извлечения ванадия после 1 и 2 стадий обработки образцов, %		
		$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_{\text{общ}}$
Исходная руда №0	0,36	-	12,1	12,1
№1	0,15	-	47,1	47,1
№2	0,29	-	14,8	14,8
№3	0,53	5,8	7,8	13,6

Таблица 4

Результаты третьей серии экспериментов

Обозначение образца	Содержание V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	Степень извлечения ванадия, %
Исходная руда №0	0,36	66,3
№1	0,15	53,57
№2	0,29	62,1
№3	0,53	83,1

Список литературы

- Лунышин П.Д. Потери, которые можно вернуть // Золотодобыча. 2016. № 211. URL: <https://zolotodb.ru/articles/mining/technogenic/11483>.
- Титаномагнетиты Урала и технология их переработки. URL: <http://metal-archive.ru/titanomagnetity/907-titanomagnetity-urala-i-tehnologiya-ih-pererabotki.html>.
- Аламбиева Е.В. Производственная деятельность человека и её возможные последст-

- вия // Вестник Томск гос. ун-та. 2013. № 377. С. 163–166. URL: [http://journals.tsu.ru/vestnik/&journal\\_page=archive&id=941&article\\_id=34588](http://journals.tsu.ru/vestnik/&journal_page=archive&id=941&article_id=34588).
4. Чижевский В.Б., Шавакулева О.П., Гмызина Н.В. Обогащение титаномагнетитовых руд Южного Урала // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2012. № 2. С.5 – 7.
  5. Перспективы вовлечения в переработку новых видов железосодержащего сырья / Б.А.Никифоров, Р.С.Тахаудинов, В.А.Бигеев, А.М.Бигеев // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2004. № 1. С.9 – 11.
  6. Goonan T.G. Vanadium recycling in the United States in 2004 // Flow studies for recycling metal commodities in the United States: U.S. Geological Survey Circular. 2011, pp.1 – 17.
  7. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Извлечение титана из шлака процесса прямого восстановления титаномагнетитов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2015. Т. 1. С. 255-258.
  8. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Шлаки процесса прямого восстановления железа как источник получения ванадия и титана // Теория и технология металлургического производства. 2015. № 2 (17). С. 60-65.
  9. Шубина М.В., Махоткина Е.С. Гидрометаллургический способ извлечения ванадия из шлака // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сборник материалов III Всероссийской конференции с международным участием / отв. ред. К.В. Липин. Чебоксары: Изд-во «Новое время», 2013. С. 151-152.
  10. Шубина М.В., Махоткина Е.С. Анализ возможности извлечения титана из шлака процесса ITmk3 // Наука и образование в современном обществе: сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции. 2015. С. 64-65.
  11. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Извлечение ценных компонентов из шлака процесса ITmk3 // Металлургия: технологии, инновации, качество / под ред. Е.В. Протопопова. Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2015. С. 340-344.
  12. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Сравнительный анализ возможности извлечения ценных компонентов из шлаков металлургического производства // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2016. Т.1. С. 265 – 268.
  13. Шубина М.В., Махоткина Е.С. Рециклинг ванадийсодержащих отходов // Теория и технология металлургического производства. 2016. № 2 (19). С. 71-74.
  14. Шубина М.В., Махоткина Е.С. // Исследование возможности извлечения ванадия из шлаков переработки титаномагнетитов // Теория и технология металлургического производства. 2013. № 1 (13). С. 75-77.
  15. Zhang, G. Extraction of vanadium from vanadium slag by high pressure oxidative acid leaching / G. Zhang, T. Zhang, G. Lu, Y. Zhang, Y. Liu, Z. Liu // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2015. vol. 22, no. 1, pp. 21 – 23.
  16. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Растворы: учеб. пособие. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2006. 67 с.
  17. Махоткина Е.С., Шубина М.В., Крылова С.А. Растворы электролитов и неэлектролитов: учеб. пособие. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2012. 91 с.
  18. Пат. 2148669 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> C22B 34/22; C22B 1/04; C22B 3/08. Способ переработки ванадийсодержащего сырья / А.А.Козицын, К.А.Плеханов, С.А.Мосягин, Л.Д.Шевелева, А.Б.Лебедь, И.И.Ходыко; заявитель и патентообладатель ОАО «Уралэлектромедь». № 98118767/02; заявл. 12.10.1998; опубл. 10.05.2000. Бюл. № 13.
  19. Mahdavian, A. Recovery of vanadium from Esfahan Steel Company steel slag; optimizing of roasting and leaching parameters / A. Mahdavian, A. Shafyei, E. Keshavarz Alamdari, D.F. Haghshenas // International Journal of ISSI. 2006. vol. 3, no. 2, pp. 17 – 21.
  20. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Исследование режимов обработки шлака процесса ITmk3 для извлечения ванадия // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2014. Т. 1. С. 279-282.
  21. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Извлечение ванадия из шлака процесса ITMK3 // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2013. Т. 1. С. 168-171.
  22. Пат. 2090640 РФ, МПК<sup>7</sup> C22B34/22. Способ извлечения ванадия из шлаков / Г.К. Тарабрин, В.А. Бирюкова, Е.М. Рабинович, В.С. Волков, Н.Е. Мерзляков, С.Е. Кузьмичев, В.П. Тарабрина, И.М. Тартаковский. Заявл. 25.10.1995; опубл. 20.09.1997. Бюл. № 26.

#### Сведения об авторах

**Махоткина Елена Станиславовна** - канд. техн. наук, доцент каф. ФХиХТ, ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия.



**Шубина Марианна Вячеславовна** - канд. техн. наук, доцент каф. ФХиХТ, ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: shubina\_mar@mail.ru

---

*INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH*

---

**EXTRACTION OF VANADIUM FROM ORE AND TECHNOGENIC RAW MATERIALS OF KUSINSK TITANOMAGNETITE ORE DEPOSIT**

**Makhotkina Elena Stanislavovna** – Ph.D. (Eng.), Associate Professor of Physical Chemistry and Chemical Technology Chair, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

**Shubina Marianna Vyacheslavovna** – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Associate Professor of Physical Chemistry and Chemical Technology Chair, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. E-mail: shubina\_mar@mail.ru.

**Abstract.** Tailings of the Kusinsk titanomagnetite ore deposit of the South Urals are not only a source of environmental pollution, but also vanadium-containing raw materials. The results of hydrometallurgical extraction of vanadium from the above ore material by various methods using one- and two-stage aqueous and acid leaching are presented in the article. Among the used schemes of vanadium extraction from ore tails, the most efficient was the oxidizing roasting of the feedstock with soda and further aqueous leaching (vanadium extraction degree was  $\alpha = 80 - 89\%$ ). The use of the acid washing operation ensured an increase in vanadium extraction up to 6-8%.

**Keywords:** Titanomagnetite ore, ore raw material tails, vanadium extraction degree, oxidizing roasting, leaching.

---

Ссылка на статью:

Махоткина Е.С., Шубина М.В. Извлечение ванадия из рудного и техногенного сырья кусинского месторождения титаномagnetитов // Теория и технология металлургического производства. 2017. №3(22). С. 22-25.

Makhotkina E. S., Shubina M. V. Extraction of vanadium from ore and technogenic raw materials of kusinsk titanomagnetite ore deposit // *Teoria i tehnologia metallurgiceskogo proizvodstva*. [ The theory and process engineering of metallurgical production]. 2017, vol. 22, no. 3, pp. 22-25.

УДК 662.74:662.765

Петухов В. Н., Арсламбаева А. Ч., Ковбасюк Е.П.

## ПОВЫШЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФЛОТАЦИИ УГЛЕЙ ЗА СЧЕТ ПРИМЕНЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ РЕАГЕНТОВ

**Аннотация.** Комплексное использование добываемых углей получило широкое развитие. Но эффективное использование углей различных марок, особенно для технологических целей, возможно только при их обогащении, так как повышенная зольность и сернистость значительно снижают полезность углей, а в случае применения углей в шихтах для коксования вообще делают их непригодными к использованию. Показатели обогащения угольной мелочи во многом определяются используемым реагентным режимом [1-3] В данной работе проводились исследования по улучшению качественных показателей продуктов флотации углей за счет разработки нового реагентного режима. В качестве исходных углей исследовались угольная мелочь ЦОФ «Беловская» крупностью менее 0,5 мм с зольностью от 18,6 до 20,3%.

**Ключевые слова:** зольность, сернистость, реагент, флотация.

При флотации углей в качестве реагентособираателей были исследованы технические продукты нефтепереработки, такие как:

- легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК);
- «PCO», используемый на ЦОФ «Беловская»;
- «Флотэк 404» согласно ТУ№ 2452-006-62494573-2012;
- комплексный реагент, защищенный патентом РФ № 2333800.

В качестве реагентоввспенивателей применялись технические продукты нефтехимии, такие как кубовые остатки производства бутилового спирта (КОБС) и Экофол 440.

Групповой химический состав реагентов приведен в табл. 1.

Исследованием установлено, что применение реагентов, используемых на УОФ, приводит к значительным потерям органической массы с отходами флотации. Так, например, применение в качестве реагентособираателя ЛГКК с реагентомвспенивателем кубовыми остатками производства бутиловых спиртов (КОБС) выход концентрата составил 68,2%, а извлечение горючей массы в концентрат ( $\epsilon_{г.м.}$ ) в количестве 78,7% при зольности отходов 45,4%. Применение комплексных реагентов позволило повысить показатели флотации угля. Использование комплексного реагента (патент РФ 2333800) повысило извлечение горючей массы в концентрат до 84.1% при одновременном повышении зольности отходов флотации до 51,5%.

Наиболее высокие показатели флотации угля получены с использованием комплексного реагента «Флотек». При равном расходе реагентов применение «Флотек» позволило повысить выход концентрата с 68,2 до 78,3%, зольность отходов с 45,4 до 60,8%, а коэффициент селективности повысился с 0,781 до 0,797 (табл.2).

Такие же закономерности прослеживаются в случае флотации исходного питания ЦОФ «Беловская». Применение комплексного реагента «Флотек» вместо

реагентособираателя «PCO» позволяет значительно повысить флотиреуемость угля.

Таблица 1

## Групповой химический состав реагентов

Реагент	Групповой химический состав реагентов, % масс
Легкий газойль каталитического крекинга	Непредельные углеводороды 5,2--18 Полициклические ароматические углеводороды 6-25 Моноциклические ароматические углеводороды 16-25 Бициклические ароматические углеводороды 30-41 Парафины и нафтены, не более 24-30
Комплексный реагент, защищенный патентом РФ № 2333800	Смесь реагентов, включающая прямогонную углеводородную фракцию керосина-абсорбента, легкий вакуумный газойль, атмосферный газойль, кубовые остатки ректификации бутиловых спиртов, продукт коксования углей - кубовые остатки ректификации сырого бензола и присадку для понижения температуры застывания. Присадка состоит из полимера этилена с виниловым эфиром, растворенным в высококипящих углеводородах
«PCO»	Смесь углеводородов с температурой кипения 190-420 °С. Кинематическая вязкость 5-7 мм <sup>2</sup> /с при 20 °С
Флотек 404	Смесь алифатических спиртов, сложных и простых эфиров, углеводородов и присадок. Плотность 0,87-0,97
«Экофол 440»	2-этил-1-гексанол 18,3-18,6 Спирты нормального строения (C9-C12) 5,6-6,0 Спирты изостроения (C10-C13) 14,0-14,5 2-(децилокси) - этанол 28,0-28,3 Сложные эфиры жирных кислот (C10-C12) 2,2-2,5 Олефины изостроения (C11-C16) 32,8-33,0 Неидентифицированные соединения 0,3-0,5
Кубовые остатки производства бутиловых спиртов (КОБС)	Спирты (C8) 5,40-5,52 Ацетали (C12) 33,5-35,1 Ацетали (C16) 15,0-15,8 Сложные эфиры (C12) 4,9-5,0 Простые эфиры (C12-C16) 37,5-39,5 Смоли 0,6-1,16 Вода 0,1-0,16

Выход концентрата в случае применения «Флотек» увеличился на 11,1%, а зольность отходов - на 11,8% при снижении расхода «Флотек» в 2 раза. В случае роста расхода реагента «Флотек» до 2,2 кг/т получены более высокие показатели флотации по сравнению с использованием реагентасобиранителя «PCO». Извлечение горючей массы в концентрат повышается с 76,5 до 93,4%, а зольность отходов флотации - с 44,6 до 69,4%. Применение комплексного реагента (патент РФ 2333800)

позволило также повысить извлечение горючей массы в концентрат с 76,5 до 87,6%, при одновременном повышении зольности отходов флотации до 56,4 % по сравнению с использованием реагентасобиранителя «PCO». Однако применение комплексного реагента «Флотек» предпочтительнее в связи с получением более высоких показателей флотации (см. табл.2) Высокая флотоактивность реагента «Флотек» обусловлена групповым химическим составом реагента.

Таблица 2

**Результаты флотации угольной мелочи с использованием различных композиционных реагентов**

Реагентный режим		Показатели флотации					
Собиратель (расход)	Вспениватель (расход, кг/т)	Продукты флотации	Выход, %	Зольность, %	ε г.м. %	ε м.ч. %	Π
ЛГКК (1,2кг/т)	КОБС (0,2)	Исходный	68,2	6,1	78,7	77,6	0,781
		Отходы	31,8	45,4			
		Исходный	100,0	18,6			
Флотек 404 (0,62кг/т)	-	Концентрат	72,3	6,2	83,3	75,9	0,795
		Отходы	27,7	51,0			
Флотек 404 (1,2кг/т)	-	Концентрат	78,3	6,9	89,6	70,9	0,797
		Отходы	21,7	60,8			
Реагент-патент РФ2333800 (1,2кг/т)	-	Концентрат	73,3	6,6	84,1	74,0	0,789
		Отходы	26,7	51,5			
		Исходный	100,0	18,6			

ε г.м. - извлечение горючей массы в концентрат; ε м.ч. - извлечение минеральной части в отходы; Π - коэффициент селективности

Таблица 3

**Результаты флотации угольной мелочи с использованием различных композиционных реагентов**

Реагентный режим		Показатели флотации					
Собиратель (расход, кг/т)	Вспениватель (расход, кг/т)	Продукты флотации	Выход, %	Зольность, %	ε, г.м. %	ε, м.ч. %	Π
PCO (2,6)	Эафол (0,17)	Концентрат	66,2	7,9	76,5	74,3	0,754
		Отходы	33,8	44,6			
		Исходный	100,0	20,3			
Флотэк 404 (1,2)	-	Концентрат	77,3	9,7	87,6	63,1	0,743
		Отходы	22,7	56,4			
Флотэк 404 (2,2)	-	Концентрат	82,8	10,1	93,4	59,1	0,743
		Отходы	17,2	69,4			
Реагент, патент РФ 2333800(1,2)	-	Концентрат	68,3	8,5	78,4	71,4	0,748
		Отходы	31,7	45,7			
Реагент, патент РФ 2333800 (2,2)	-	Концентрат	77,3	9,7	87,6	63,1	0,743
		Отходы	22,7	56,4			
		Исходный	100,0	20,3			

Процесс флотации зависит от свойств флотируемого материала, среды (эффект поля), химического строения и энергетического состояния молекул флотореагентов и образующихся комплексов. Взаимодействие при флотации углей с молекулами воды и флотореагентов как всякий сорбционный процесс протекает на молекулярном уровне и сопровождается изменениями в составе и свойствах взаимодействующих компонентов. Для выявления механизма взаимодействия необходимо знать природу и состояние реакционных центров угля и реагентов, энергию системы и валентные электронные переходы на всем протяжении процесса.

При сближении двух реакционных центров в процессе флотации они воздействуют друг на друга своими молекулярными электростатическими полями – МЭСП [4]. Известно, что в непосредственной близости от угольной поверхности под влиянием некомпенсированных поверхностных сил диполи воды образуют ориентированные гидратные слои, обладающие особыми свойствами, которые отличаются от свойств воды в ее объеме. Взаимодействие флотореагента с угольной поверхностью приводит к внедрению солидофильной группы и особенно углеводородных цепей радикала в гидратную оболочку угля. При этом ориентированность слоев нарушается, связь между диполями воды ослабевает и снижается гидратируемость поверхности угля, что и определяет гидрофобизационный эффект флотореагента. Реагенты, способные составить конкуренцию молекуле воды и образующие водородную связь, будут гидрофобизировать поверхность угольной частицы, приводя к разрушению гидратного слоя. Высокая флотоактивность комплексного реагента «Флотек» объясняется групповым химическим составом реагентов. Комплексный реагент «Флотек» содержит смесь алифатических спиртов, сложных и простых эфиров, которые могут взаимодействовать с функциональными группами органической массы угля с образованием межмолекулярных комплексов по типу водородных связей [5,6]. Это обеспечивает повышенную адсорбцию химических соединений, входящих в реагент «Флотек», повышение гидрофобности угольных частиц и их эффективную флотируемость.

#### **Заключение**

Таким образом, исследованием установлено, что для повышения технико-экономических показателей флотации углей необходимо использовать комплекс-

ные реагенты, содержащие в групповом химическом составе в основном полярные химические соединения типа алифатических спиртов, сложных и простых эфиров с добавкой углеводородов. Применение комплексных реагентов позволяет повысить показатели флотации угля. Наиболее высокие показатели флотации угля получены с использованием комплексного реагента «Флотек 440». При равном расходе реагентов применение «Флотек 440» позволило повысить выход концентрата с 66,2-68,2- до 78,3-82,8%, зольность отходов с 44,6-45,4 до 60,8-69,4%, показатель коэффициента селективности с 0,781 до 0,797.

#### **Список литературы**

1. Кубак Д.А., Петухов В.Н., Семенов Д.Г. Исследование группового химического состава комплексных реагентов на эффективность флотации углей // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2013. №4. С.5-9.
2. V.N.Petukhov and D.F.Kubak. Effective Foaming Agents for Coal Flotation A Quantum-Chemical Approach // Coke and Chemistry, 2016, vol.59, no.2, pp.54-60.
3. Петухов В.Н., Гунина Е.В. Исследование флотационной активности реагентов-собирателей при флотации углей различной стадии метаморфизма // Теория и технология металлургического производства. 2015. Вып.1(16). С 11-14.
4. Свечникова Н.Ю. Исследование влияния химического состава аполярных реагентов на флотируемость углей // Теория и технология металлургического производства. 2004. Вып.4. С 71-73.
5. Petukhov V.N., Kubak D. Assessment of the Flotation Aktiviti of Reagents in Terms of the Hydrogen Bond Energy in Molecular Complexes with Active Sites of the Coal Surface // Coke and Chemistry, 2014, vol.57, no.7, pp.298-304. ISSN 1068-364X.
6. Петухов В.Н. Основы теории и практика применения флотационных реагентов при обогащении углей для коксования: монография. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. Гос. Техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2016. 453 с.

#### **Сведения об авторах**

**Петухов Василий Николаевич** - д-р техн. наук, проф. ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.Носова». Магнитогорск, Россия. E-mail: chief. petuhov2013@ yandex.ru

**Арсламбаева Алия Чингисовна** – студент ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.Носова», Магнитогорск, Россия.

**Ковбасюк Елена Павловна** - студент ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.Носова», Магнитогорск, Россия.

## INCREASE OF COAL FLOTATION INDICATORS FOR THE ACCOUNT OF INTEGRATED REAGENTS

**Petukhov Vasily Nicholaevich** - D.Sc. (Eng.), Professor, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

**Arslambaeva Aliy Chingisovna** - Student, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

**Kovbasyuk Elena Pavlovna** - Student, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

**Abstract.** The integrated use of extracted coal has been widely developed. But efficient use of coals of various grades, especially for technological purposes, is possible only in their enrichment, as increased ash content and sulfur content significantly reduces the usefulness of coals, and in the case of coal charge for coking in General make them unsuitable for use. Indicators of enrichment of fine coal are largely determined reagent regime used [1-3] In this work, studies were conducted to improve the quality of the products of flotation of coal through the development of a new reagent regime. As the source of the coals studied coal fines TSOF "Belovsky" of size less than 0.5 mm with an ash content between 18.6 to 20.3%.

**Keywords:** Ash content, semistate, reagent flotation.

---

Ссылка на статью:

Петухов В. Н., Арсламбаева А. Ч., Ковбасюк Е.П. Повышение показателей флотации углей за счет применения комплексных реагентов // Теория и технология металлургического производства. 2017. №3(22). С. 26-29.

Petukhov V. N., Arslambaeva A. C., Kovbasyuk E. P. // Teoria i tehnologia metallurgiceskogo proizvodstva. [ The theory and process engineering of metallurgical production]. 2017, vol. 22, no. 3, pp. 26-29.

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ МЕТАЛЛУРГИИ

УДК 669. 292 : 669. 054

Чурилов А.Е., Мукаев Е.Г., Горбунова А.В.

### ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ РЕСУРСЫ И ХИМИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

**Аннотация.** В статье представлен обзор направлений потребления ванадия в различных отраслях промышленности и показана актуальность проблемы его добычи. Проанализированы сведения о различных ванадийсодержащих материалах природного и техногенного происхождения, а также данные о негативном воздействии ванадия и его соединений на окружающую среду. Показана необходимость переработки ванадийсодержащих отходов для решения проблемы рационального использования минеральных ресурсов за счет расширения сырьевой базы ванадия и повышения общего извлечения ванадия из первичного сырья. Приведены сведения о химических способах извлечения ванадия из ванадийсодержащих материалов, при выборе которых необходимо учитывать особенности конкретных условий переработки, а также ограничения и недостатки каждого метода.

**Ключевые слова:** ванадий, минеральные ванадийсодержащие ресурсы, титаномагнетитовые руды, ванадийсодержащие отходы, пирометаллургический способ, гидрометаллургический способ, обжиг, выщелачивание.

Ванадий относится к технически важным металлам в современной промышленности, поэтому его получению и применению уделяется большое внимание как в нашей стране, так и за рубежом. Для России значимость ванадия обусловлена возможностью замены им ряда легирующих элементов: вольфрама, молибдена и ниобия, запасы которых ограничены. До 85 % всего получаемого ванадия потребляет черная металлургия. 1/3 всего количества марок легированных сталей содержит в своем составе ванадий [1, 2].

Кроме того, ванадий широко применяют для легирования сплавов цветных металлов (медно-ванадиевые сплавы, ванадиевые бронзы), что позволяет использовать их в атомной энергетике, авиа- и космической промышленности. Ванадий входит в состав сплавов на основе ниобия, тантала, молибдена, а также применяется для изготовления катализаторов и различного рода химикатов [3]. Магнитные сплавы с содержанием ванадия от 1 до 15% используют в двигателях и магнитопроводах, мембранах телефонных аппаратов, сердечниках трансформаторов. Из сплава Ti с 4% Al и 4% V изготавливают элементы авиационных реактивных двигателей, ракет, газовых турбин [4].

Различные химические соединения ванадия применяются в химической промышленности:

-  $V_2O_5$  - как активный катализатор при синтезе органических веществ и в сернокислотном производстве;

- ванадаты элементов I-III групп для получения люминофоров, в ртутных лампах высокого и низкого давления, для цветных и обычных кинескопов.

Растворимые соли мышьяковистованадиевой кислоты используются в качестве фунгицидов и инсек-

тицидов в сельском хозяйстве. В текстильной промышленности ванадаты выполняют функции протрав при крашении хлопчатобумажных тканей и в кожевенном производстве. Для получения золотистых глазурей и разноцветных эмалей в керамической промышленности используют соединения ванадия, а для окрашивания стекла в зелёный или голубой цвета – оксиды ванадия [3]. Окислительные и антисептические свойства соединений ванадия обусловили их применение в медицине. Микродобавки ванадия оказывают целебное действие при сердечно-сосудистых заболеваниях человека.

Перспективными направлениями использования ванадия считаются ядерная и термоядерная энергетика, электротехника, производство электрохимических источников тока, полупроводниковых материалов. Соединения ванадия применяют как замедлитель нейтронов в ядерных реакторах [5].

Учитывая перечисленные выше направления широкого потребления ванадия в различных отраслях промышленности, возникает необходимость в решении проблемы его добычи из любых ванадийсодержащих ресурсов.

Ванадий в свободном виде в природе не встречается, являясь рассеянным элементом. Содержание ванадия в земной коре составляет  $1,6 \cdot 10^{-2}$  %, в воде океанов –  $3 \cdot 10^{-7}$  %. Наиболее высокое содержание ванадия - в магматических и осадочных породах и железных рудах. Вследствие близости ионных радиусов ванадия, железа и титана ванадий не образует большого скопления собственных минералов, а его носителями являются многочисленные минералы титана (титаномагнетит, сфен, рутил, ильменит). Важнейшие ванадийсодержащие минералы – это патронит  $V(S_2)_2$ , ванадинит  $Pb_5(VO_4)_3Cl$  и некоторые другие. К основным источникам получения ванадия относятся

железные руды, содержащие ванадий как примесь [1].

Ванадиевая промышленность России со времени ее организации базируется на титаномагнетитовых железорудных месторождениях Урала. Раньше других начали эксплуатировать Кусинское месторождение, позднее - Первоуральское. Для Кусинских титаномагнетитов характерна крупнокристаллическая структура; их подвергают обогащению магнитной сепарацией, в результате которой отделяют ильменитовую фракцию от магнетитовой [6 - 8]. При этом в ильменитовых хвостах оказывается часть присутствующего в руде ванадия, а в составе магнетитового концентрата находится около 4—5 %  $TiO_2$ . В Кусинской руде содержится 0,68 % оксида ванадия, а извлечение ванадия из руды в концентрат доходит до 70 %.

Вторым из эксплуатируемых в России минеральных источников ванадия является Первоуральское месторождение титаномагнетитов, которое характеризуется ограниченными запасами и самостоятельного значения не имеет. Руда этого месторождения используется лишь для подшихтовки к Кусинской, как дополнительный источник ванадия и для регулирования состава доменного шлака. Первоуральская руда содержит 0,55 %  $V_2O_5$ .

Помимо этих двух месторождений в России находятся довольно крупные запасы ванадия в ряде других месторождений титаномагнетитовых и фосфористых железных руд. К числу этих руд относятся титаномагнетиты Пудожгорского и Качканарского месторождений, а также Керченские, Аятские и Лисаковские бурые железняки. При обогащении этих руд на Гороблагодатской обогатительной фабрике получают концентрат с содержанием  $V_2O_5$  до 1,03 %.

Однако проблема исчерпаемости минеральных ванадийсодержащих ресурсов и их высокая стоимость приводят к необходимости ресурсосбережения, поэтому проводятся исследования по переработке техногенного ванадийсодержащего сырья, представляющего собой различные промышленные отходы [9, 10]. Среди этих отходов существенную долю занимают ванадийсодержащие шлаки металлургического производства Нижне-Тагильского металлургического комбината (ОАО «НТМК») и Чусовского металлургического завода (ОАО «ЧМЗ»), в которых содержание  $V_2O_5$  составляет более 18 % [11, 12].

Значительное количество ванадия находится в отходах ТЭС, которые образуются при сжигании мазута. Содержание  $V_2O_5$  в них в среднем от 15 до 20 %. Важным источником вторичного ванадиевого сырья являются отработанные катализаторы серноокислотного производства, в которых содержится 5 – 10 %  $V_2O_5$ . Кроме того, в результате добычи и обогащения ванадийсодержащего рудного сырья образуются огромные объемы «хвостов», относящихся к вторичным ванадиевым ресурсам с содержанием  $V_2O_5$  до 1 %.

Как правило, ванадийсодержащие отходы хранятся в течение длительного времени в отвалах промышленных зон предприятий, загрязняя окружающую среду [13]. Вместе с тем ванадий и его соединения являются токсичными, и при воздействии токсических доз ванадия повышается кровяное давление, развиваются заболевания нервной системы, слизистых оболочек и кожи, верхних дыхательных путей, аллергические реакции.

Учитывая вышесказанное, становится очевидным, что переработка вторичных ванадийсодержащих ресурсов позволит не только снизить попадание токсичных соединений ванадия в окружающую среду, но и решить проблему рационального использования минеральных ванадийсодержащих ресурсов за счет расширения сырьевой базы ванадия.

В настоящее время известны два основных способа переработки ванадийсодержащего сырья [14]:

- пирометаллургический (выплавка ванадиевого чугуна в доменных или электропечах с последующим получением из него ванадиевого шлака для гидрометаллургического извлечения ванадия);

- гидрометаллургический (непосредственное извлечение ванадия из концентратов).

При гидрометаллургическом методе предъявляются специальные требования к качеству перерабатываемых материалов: высокое содержание ванадия и возможность использования получаемых продуктов в качестве железорудного сырья. Пирометаллургическим способом производится около 80 %, а гидрометаллургическим – около 20 % ванадия из минерального сырья [6, 15].

Гидрометаллургическими способами ванадий извлекают из ванадиевых шлаков с применением процессов «обжиг-выщелачивание» [16 – 18]. Применяют два способа: содовый и известково-серноокислотный [14]. Известково-серноокислотный используется только на заводе фирмы ОАО «Ванадий-Тула» в России. Заводы за рубежом и ЧусМЗ (Чусовской металлургический завод, Россия) применяют содовый способ в различных вариациях. Основные стадии переработки ванадиевого шлака следующие: измельчение, обжиг с реакционными добавками для перевода ванадия в легкорастворимую форму, выщелачивание продукта обжига с последующим осаждением ванадия из раствора в виде пентаоксида, ванадата или поливанадата аммония. При выборе способа переработки ванадиевого шлака учитывают химический состав шлака и конкретные технические условия.

В России разработана известково-серноокислотная технология переработки ванадиевых шлаков, которая применяется только в ОАО «Ванадий-Тула» [14]. Около 70 % пентаоксида ванадия, производимого в России, получают этим способом. По этой технологии

отсутствуют особые требования к содержанию в шлаке оксидов кальция, кремния и других примесей. При подготовке к обжигу проводят дробление и мокрый помол смеси шлака (18 - 23%  $V_2O_5$ ) с известняком, выделяют металлические включения. Дозирование известняка к шлаку происходит в соответствии с кальциевым модулем, т.е. с соотношением  $CaO/V_2O_5$ . Количество оксида кальция, вводимого в шихту с известняком, соответствует  $CaO_{\text{ввод}}/V_2O_5 = 0,35 - 0,6$ , что составляет 110-220 кг известняка на тонну шлака. Для устранения спекания при обжиге ванадиевых шлаков содержание  $V_2O_5$  в шихте поддерживают на уровне 14 - 15 %, для чего используют в качестве обжарок отвальные шламы. После фильтрации смесь обжигают при температуре 840-860<sup>0</sup>С во вращающейся печи в течение 1 - 2 ч. Обожжённую шихту охлаждают водой и затем измельчают на стержневой мельнице. Выщелачивание из огарка ведут в два этапа: первый - активное слабокислотное выщелачивание, а затем доизвлечение ванадия на фильтре. Общее извлечение ванадия из шлака в товарный продукт составляет около 75-80 %.

Извлечение ванадия по содовой технологии организовано на Чусовском металлургическом заводе [9, 14]. Конвертерный ванадиевый шлак измельчают до фракции минус 0,15 мм в мельницах сухого помола, выделяют металлические включения, смешивают с содой в количестве 8 - 10 вес. % и подают на окислительный обжиг (730 - 780<sup>0</sup>С). Вскрытие ванадия для водного выщелачивания составляет 60 - 70 %, а общее вскрытие не превышает 88 - 92 %. Извлечение ванадия в раствор ведут активно в реакторах водой, а затем проводят две стадии активного кислотного доизвлечения. Недостатками данной технологии являются низкое качество технической пятиокиси ванадия; низкое извлечение; сухое измельчение шлака и применение соды на обжиге приводит к усложнению санитарных условий и снижению извлечения ванадия.

За рубежом проводят только одно водное выщелачивание, а гидролиз осуществляют в присутствии солей аммония, что позволяет улучшить качество продукта [18 - 20]. Однако все остальные недостатки присущи и зарубежной содовой технологии. Кроме того, ванадий, вскрытый для кислотного доизвлечения, способен перераспределяться в отвалах и мигрировать, загрязняя окружающую среду [14].

Таким образом, приведенный обзор показал, что широкое потребление ванадия в различных отраслях промышленности требует решения проблемы его добычи из любых ванадийсодержащих материалов. Переработка вторичного ванадийсодержащего сырья позволит не только снизить попадание токсичных соединений ванадия в окружающую среду, но и решить проблему рационального использования минеральных ресурсов за счет расширения сырьевой базы ванадия и повышения общего извлечения ванадия из первично-

го сырья. Для извлечения ванадия из различных материалов могут применяться разнообразные технологические решения, при выборе и использовании которых необходимо учитывать особенности конкретных условий переработки, а также ограничения и недостатки того или иного метода.

#### Список литературы

1. Перспективы вовлечения в переработку новых видов железосодержащего сырья / Никифоров Б.А., Тахаутдинов Р.С., Бигеев В.А., Бигеев А.М. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2004. № 1. С.9 - 11.
2. Mahdavian, A. Recovery of vanadium from Esfahan Steel Company steel slag; optimizing of roasting and leaching parameters / A. Mahdavian, A. Shafyei, E. Keshavarz Alamdari, D.F. Haghshenas // International Journal of ISSI. 2006, vol. 3, no. 2, pp. 17 - 21.
3. Рабинович Е., Гринберг Е. Области применения ванадия // Национальная металлургия. 2002. № 2. С. 33-36.
4. Hykawy, J. Vanadium: The Supercharger [Электронный ресурс] / J. Hykawy, A.Thomas // Byron Capital Markets Industry Report. 2009. Режим доступа: <http://vanitec.org/wp-content/uploads/2010/07/Vanadium-the-Supercharger.pdf>.
5. Kear, G. Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects / G. Kear, A.A. Shah, F.C. Walsh // International Journal of Energy Research. 2012, vol.36, no.11, pp.1105 - 1120.
6. Чижевский В.Б., Шавакулева О.П., Гмызина Н.В. Обогащение титаномагнетитовых руд Южного Урала // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2012. №2. С.5 - 7.
7. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Извлечение титана из шлака прямого восстановления титаномагнетитов // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования: материалы 73-й международной научнотехнической конференции / под ред. В.М. Колокольцева. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2015. Т. 1. С. 255 - 258.
8. Шубина М.В., Махоткина Е.С. Исследование возможности извлечения ванадия из шлаков переработки титаномагнетитов // Теория и технология металлургического производства. 2013. № 1 (13). С. 75-77.
9. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Извлечение ценных компонентов из шлака процесса ITmk3 // Металлургия: технологии, инновации, качество / под ред. Е.В. Протопопова. Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2015. С. 340-344.
10. Шубина М.В., Махоткина Е.С. Анализ возможности извлечения титана из шлака процесса ITmk3 // Наука и образование в современном обществе: сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции. Смоленск: НОВАЛЕНСО, 2015. Ч.1. С. 64 - 65.
11. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Сравнительный анализ возможности извлечения ценных компонентов из шлаков металлургического производства // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2016. Т.1. С. 265 - 268.
12. Шубина М.В., Махоткина Е.С. Рециклинг ванадийсодержащих отходов // Теория и технология металлургического производства. 2016. № 2 (19). С. 71-74.
13. GoonanT.G. Vanadium recycling in the United States in



- 2004//Flow studies for recycling metal commodities in the United States: U.S. Geological Survey Circular. 2011, pp.1 – 17.
14. Способы извлечения ванадия из ванадийсодержащего сырья / А.Е.Чурилов, Е.Г.Мукаев, А.В.Горбунова, А.Я.Сучкова // Успехи современной науки и образования. 2016. № 12. Т.5. С. 162-164.
  15. Новая технология извлечения ванадия из металлургических шлаков / Н. А. Ватолин, Б. Д. Халезов, А. Г. Крашенинин и др. // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2008. № 4. С. 72-75.
  16. Шубина М.В., Махоткина Е.С. Гидрометаллургический способ извлечения ванадия из шлака // Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды: сборник материалов III Всероссийской конференции с международным участием / отв. ред. К.В. Липин. Чебоксары: Изд-во «Новое время», 2013. С. 151-152.
  17. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Шлаки процесса прямого восстановления железа как источник получения ванадия и титана // Теория и технология металлургического производства, 2015. № 2 (17). С 60 – 65.
  18. Zhang, G. Extraction of vanadium from vanadium slag by high pressure oxidative acid leaching / G. Zhang, T. Zhang, G. Lu, Y. Zhang, Y. Liu, Z. Liu // International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials. 2015. vol. 22, no. 1, pp. 21 – 23.
  19. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Исследование режимов обработки шлака процесса ITmk3 для извлечения ванадия // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2014. Т. 1. С. 279-282.
  20. Махоткина Е.С., Шубина М.В. Извлечение ванадия из шлака процесса ITMK3 // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2013. Т. 1. С. 168-171.

### Сведения об авторах

**Чурилов Андрей Евгеньевич** - студент гр. ТХб-15 каф. ФХиХТ, ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия.

**Мукаев Евгений Геннадьевич** - студент гр. ТХб-15 каф. ФХиХТ ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия.

**Горбунова Алина Викторовна** - студент гр. ТХб-15 каф. ФХиХТ ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия.

---

### INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

---

## VANADIUM-CONTAINING RESOURCES AND CHEMICAL METHODS OF THEIR PROCESSING

**Churilov Andrei Evgenevich** – Student, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

**Mukaev Evgeny Gennadievich** – Student, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

**Gorbunova Alina Victorovna** – Student, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

**Abstract.** The overview of the vanadium consumption directions in various industries is presented in the article and relevance of its extraction problem is shown. Data on various vanadium-containing materials of natural and technogenic origin, as well as data on the negative effect of vanadium and its compounds on the environment, are analyzed. The need for processing vanadium-containing wastes to solve the problem of rational use of mineral resources by expanding the raw material base of vanadium and increasing the total extraction of vanadium from primary raw materials is demonstrated. Information on the chemical methods for the extraction of vanadium from vanadium-containing materials, in the selection of which it is necessary to take into account the specific conditions of processing, as well as the limitations and drawbacks of each method is provided.

**Keywords:** Vanadium, mineral vanadium-containing resources, titanomagnetite ores, vanadium-containing waste, pyrometallurgical method, hydrometallurgical method, roasting, leaching.

---

Ссылка на статью:

Чурилов А.Е., Мукаев Е.Г., Горбунова А.В. Ванадийсодержащие ресурсы и химические способы их переработки // Теория и технология металлургического производства. 2017. №3(22). С. 30-33.

Churilov A. E., Mukaev E. G., Gorbunova A. V. Vanadium-containing resources and chemical methods of their processing // Teoria i tehnologiya metallurgiceskogo proizvodstva. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2017, vol. 22, no. 3, pp. 30-33.

## ИНФОРМАЦИОННОЕ ПИСЬМО

### *Уважаемые коллеги!*

Приглашаем Вас принять участие в издании научного журнала «*Теория и технология металлургического производства*» («*Teoriâ i tehnologiâ metallurģičeskogo proizvodstva*») (Аббревиатура: **Teor. tehnol. metall. proizr.**) Периодичность издания – четыре раза в год.

Журнал **зарегистрирован в Научной электронной библиотеке, включен в базу данных Российского индекса научного цитирования (РИНЦ). ISSN 2311-5378.** Не забывайте в библиографических ссылках статей указывать свои труды и труды Ваших коллег для повышения индекса научного цитирования и изданий в целом.

Журнал включает в себя следующие разделы:

1. Подготовка сырьевых материалов к металлургическому переделу.
2. Металлургия чугуна.
3. Металлургия стали.
4. Электрометаллургия и производство ферросплавов.
5. Литейное производство.
6. Обработка металлов давлением.
7. Металлургическая теплотехника.
8. Материаловедение и термическая обработка металлов и сплавов.
9. Экология и охрана окружающей среды в металлургии.
10. Ресурсо- и энергосберегающие технологии в черной металлургии.
11. Автоматизация и САПР металлургического производства.
12. Общие вопросы металлургии
13. Нанотехнологии и наноматериалы в металлургии.
14. Металлургия техногенных процессов и вторичных ресурсов.

Для публикации статьи в журнале необходимо представить **следующие материалы**:

– электронную версию статьи выслать электронной почтой;  
– экспертные заключения о возможности опубликования от всех организаций, сотрудниками которых являются авторы статьи;

– адрес редакции Ленина пр., д. 38, г. Магнитогорск, 455000. Тел. (3519) 29-84-64, дирекция ИММиМ. E-mail: **TTaPEoMP@mail.ru ; ttmp@mail.ru**;

– лицензионный договор на передачу прав.

Авторам, представившим статьи для публикации, будет выслан один экземпляр журнала. Материалы, переданные в журнал, редакционной коллегией не возвращаются.

Статьи должны быть выполнены в текстовом редакторе MS Office Word 2007 и оформлены в соответствии со следующими требованиями:

- формат страницы – А4 (210x297 мм), нумерация страниц снизу по центру;
- шрифт основного текста – Arial размера 12 пунктов;
- межстрочный интервал – одинарный;
- отступ перед каждым абзацем (красная строка) – 5 знаков (примерно 10 мм);
- формулы должны быть набраны в тексте, вписывание формул от руки не допускается; размер базового шрифта в формулах – 12 пунктов;
- горизонтальные страницы допускается оформить отдельно от вертикальных страниц статьи, они должны быть также формата А4;
- рисунки должны быть вставлены в текст;
- не допускается разрыв таблиц, рисунков, заголовков при переходе со страницы на страницу;
- статья должна включать: УДК, авторов, название, аннотация, ключевые слова, текст, литературу, сведения об авторах. Пример оформления статьи приведен в **Приложении 1**.
- аннотация (*Abstracts*) (150-250 слов), выполняется *курсивом* (*аннотация должна быть логически выстроенной*);
- ключевые слова (*Keywords*) (5-15 основных терминов), выполняется *курсивом*;
- список литературы (*References*) выполняется в соответствии с требованиями (пример оформления литературы приведен в **Приложении 2**);
- сведения об авторах (*Information about authors*) должны включать: Ф.И.О. полностью, должность, место работы, ученая степень, ученое звание, электронный и почтовый адрес;
- в конце статьи дается английская версия фамилий, инициалов авторов, названия статьи, аннотации, ключевых слов, литературы, сведений об авторах. **За качество перевода несут ответственность авторы статьи. Использование электронного переводчика не допустимо.**

УДК 621.746.5.047

Столяров А.М., Шевченко Е.А.

**УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА УЗКИХ ГРАНЕЙ СЛЯБОВОЙ НЕПРЕРЫВНОЛИТОЙ ЗАГОТОВКИ****Аннотация.** 150-250 слов**Ключевые слова:** 5-15 основных терминов

Текст статьи

Список литературы

Сведения об авторах

Stolyarov A.M., Shevchenko Y.A.

**IMPROVING THE QUALITY OF NARROW FACES CONTINUOUS SLAB BILLET****Abstract.** 150-250 words**Keywords:** 5-15 basic terms**References:****Information about authors:**

Приложение 2

Пример оформления литературы

## Список литературы

1. Шевченко Е.А., Столяров А.М., Шаповалов А.Н. Изучение качества слябовой заготовки, отлитой на криволинейной МНЛЗ с вертикальным участком // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2013. №1 (41). С. 27 – 30.
2. Шевченко Е.А., Столяров А.М., Шаповалов А.Н. Влияние температуры разливаемого металла на качество непрерывнолитого сляба и листового проката // Теория и технология металлургического производства: межрегион. сб. науч. тр. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И.Носова, 2012. Вып.12. С. 68–74.
3. Пат. 2061756 РФ, МПК С 21 В 7/00. Доменная печь / Курбацкий М.Н., Манаенко И.П., Монастырков В.П. и др.; заявитель и патентообладатель ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат», Товарищество с ограниченной ответственностью «Техника и технология» (RU). № 9305232/02; заявл. 18.11.93; опублик. 10.06.96, Бюл. № 16. 4 с.: ил.
4. Донсков Е.Г., Лялюк В.П., Севернюк В.В. Работа воздушных фурм доменных печей. Днепропетровск: Пороги, 1997. 120 с.
5. Лукашов Г.Г., Савелов Н.И., Плискановский С.Т. Опыт работы доменных печей на воздушных фурмах различного диаметра // Сталь. 1972. № 7. С. 587-589.
6. Максимов Е.В, Альжанов М.К., Ержанов У.К. Влияние параметров фурмы на перепад газа в доменной печи. // Тез. докл. III Международного конгресса доменщиков. Новокузнецк, 1995. С.120.

**На английском языке:** Авторы (транслитерация). Название статьи на английском языке. Название журнала курсивом (транслитерация) [Название журнала на английском языке (если есть)]. Выходные данные на английском языке, либо цифровые.

1. Moshkunov V.V., Stolyarov A.M., Kazakov A.S. Determination of the length to point of solidification in strands of Peritectic Low Alloyed steels for pipes with using "Mini whale" effect. *Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta im. G.I.Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2012, no. 1(37), pp. 24-26.

**Ответственный по изданию журнала:** канд.техн.наук. Тютеряков Н.Ш.

По всем вопросам обращаться по тел. 8(3519)298464, либо по E-mail: ТТАРЕОМР@mail.ru ; ttmp@mail.ru