

# **ТЕОРИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

**№ 4 (27) 2018**

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 им. Г.И. Носова»

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

*А.Н. Емелюшин* – д-р техн. наук, проф.  
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»

*И.Е. Илларионов* – д-р техн. наук, проф.  
ФГБОУ ВО «ЧГУ им. И.Н. Ульянова»

*А.А. Казаков* – д-р техн. наук, проф.  
ФГАОУ ВО «СПбПУ»

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

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

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

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

*А.А. Попов* – д-р техн. наук, проф.  
ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»

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

*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  
металлургии, машиностроения  
и материаловедения  
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»,  
д-р техн. наук

### **Научный редактор:**

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

### **Технический редактор:**

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

### **Дизайнер:**

*Е.О. Харченко*

© ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», 2018

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.  
E-mail: TТаPEoMP@mail.ru; tmp@mail.ru

### **Адрес типографии:**

455000, Челябинская обл., г. Магнитогорск,  
пр. Ленина, 38, ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»,  
участок оперативной полиграфии

### **Адрес издателя:**

455000, Челябинская обл., г. Магнитогорск,  
пр. К. Маркса, 45/2,  
ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», издательский центр

Выход в свет 29.12.2018. Заказ 463. Тираж 500 экз.  
Цена свободная.

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

---

**No. 4 (27) 2018**

---

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

**S.V. Denisov** – D.Sc., Professor,  
Nosov Magnitogorsk State Technical University

**A.N. Emelyushin** – D.Sc., Professor,  
Nosov Magnitogorsk State Technical University

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

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

**O. Ostrovski** – D.Sc., Professor,  
University of New South Wales, Australia

**A.M. Pesin** – D. Sc., Professor,  
Nosov Magnitogorsk State Technical University

**A.A. Popov** – D.Sc., Professor,  
Institution of Higher Professional Education  
«Ural Federal University named after the first  
President of Russia B.N.Yeltsin»

**I.Y. Illarionov** – D.Sc., Professor,  
Chuvash State University

**V.M. Salganik** – D. Sc., Professor,  
Nosov Magnitogorsk State Technical University

**A.A. Kazakov** - D.Sc., Associate Professor,  
Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University

**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  
Engineering 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  
**K.I. Rud**

### **Designer:**

**E.O. Harchenko**

© FSBEI of HE “Nosov Magnitogorsk State Technical University”, 2018

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

### **Editorship address:**

38, pr. Lenina, city of Magnitogorsk 455000, Russia  
Tel.: +7 (3519) 29-84-64.  
E-mail: TTaPEoMP@mail.ru; ttmp@mail.ru

### **Printing office:**

38 Lenin prospekt, Magnitogorsk, Chelyabinsk region,  
455000, Russia  
Nosov Magnitogorsk State Technical University

### **Editorial office:**

45/2 Karla Marksa prospekt, Magnitogorsk, Chelyabinsk region,  
455000, Russia  
Nosov Magnitogorsk State Technical University

Publication date 29.12.2018. Order 463. Circulation: 500.  
Open price.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО</b> .....	4
Илларионов И.Е., Стрельников И.А., Гартфельдер В.А., Королев А.В., Шалунов Е.П., Гильманшина Т.Р.	
<b>РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВОЧНЫХ, СТЕРЖНЕВЫХ И ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ СМЕСЕЙ И ПОКРЫТИЙ</b> .....	4
Иванова В.А.	
<b>ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ЛИТЕЙНОГО КОКСА, ВЛИЯЮЩЕЕ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЧУГУНА</b> .....	12
<b>ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ</b> .....	21
Полякова М.А., Ефимова Ю.Ю., Гулин А.Е., Пивоварова К.Г.	
<b>РЕГУЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ ПРОВОЛОКИ ПЕРЛИТНОГО КЛАССА С УЧЕТОМ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ</b> .....	21
<b>МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ</b> .....	27
Петухов В.Н., Яковлева С.В., Насырова К.Р.	
<b>ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОТАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ РЕАГЕНТОВ – СОБИРАТЕЛЕЙ ПРИ ФЛОТАЦИИ УГЛЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ</b> .....	27
Шаповалов А.Н.	
<b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕПЛА АГЛОСПЕКА ДЛЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ПОДОГРЕВА АГЛОМЕРАЦИОННОЙ ШИХТЫ</b> .....	32
Анисимов К.Н., Гусев М.П., Куклев А.В., Лонгинов А.М., Топтыгин А.М.	
<b>ВЫБОР РАСЧЕТНОЙ МОДЕЛИ ВЯЗКОСТИ ШЛАКООБРАЗУЮЩИХ СМЕСЕЙ</b> .....	37
Перятинский А.Ю., Сомова Ю.В., Глухов Ю.А.	
<b>О ТЕХНОСФЕРНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПРЕДПРИЯТИЙ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ С ВНЕШНЕЙ СРЕДОЙ</b> .....	41

## CONTENTS

<b>FOUNDRY</b> .....	4
Illarionov I.E., Strelnikov I.A., Gartfelder V.A., Korolev A.V., Shalunov E. P., Hilmanshina T.R.	
<b>DEVELOPMENT AND APPLICATION OF METAL-PHOSPHATE BINDERS FOR OBTAINING FORMING, ROD AND THERMAL INSULATION MIXTURES AND COATINGS</b> .....	4
Ivanova V.A.	
<b>QUALITY REQUIREMENTS FOR CUPOLA COKE, WHICH AFFECT THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF FOUNDRY-IRON</b> .....	12
<b>PROCESSING OF METALS BY PRESSURE</b> .....	21
Polyakova M. A., Efimova Yu. Yu., Gulin A. E., Pivovarova K. G.	
<b>CONTROL OF MECHANICAL PROPERTIES OF PEARLITIC HIGH CARBON STEEL WIRE BASED ON THE PECULIARITIES OF MICROSTRUCTURE CHANGES</b> .....	21
<b>METALLURGY OF BLACK, COLOR AND RARE METALS</b> .....	27
Petukhov V.N., Yakovlev S.V., Nasyrova K.R.	
<b>RESEARCH OF FLOTATION ACTIVITY OF ABSORBENT REAGENTS IN FLOTATION OF COALS WITH DIFFERENT MINERALIZATION OF ORGANIC MASS</b> .....	27
Shapovalov A.N.	
<b>THE USE OF HEAT OF A SINTER CAKE TO PREHEATING A SINTER MIX</b> .....	32
Anisimov K.N., Gusev M.P., Kuklev A.V., Longinov A.M., Toptygin A.M., Bozheskov A.N.	
<b>DETERMINATION OF VISCOSITY PREDICTION MODEL OF MOLD FLUXES</b> .....	37
Peryatinsky A.Y., Somova Y.V., Glukhov Y.A.	
<b>AIR POLLUTION AS THE DOMINANT FACTOR OF ECOLOGICAL ILL-BEING OF AN INDUSTRIAL CITY</b> .....	41

# ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО

УДК 621.746.586

Илларионов И.Е., Стрельников И.А., Гартфельдер В.А., Королев А.В., Шалунов Е.П., Гильманшина Т.Р.

## РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОФOSFATНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФОРМОВОЧНЫХ, СТЕРЖНЕВЫХ И ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ СМЕСЕЙ И ПОКРЫТИЙ

**Аннотация.** В статье рассмотрено совместное влияние легирования чугуна рабочего слоя двухслойного вала ванадием и азотом. Приведены экспериментальные результаты изменения коэффициента абразивной и ударно-абразивной износостойкости в зависимости от количества лигатуры. Установлен вклад азота на изменение основных эксплуатационных свойств чугуна рабочего слоя прокатного вала. Рекомендованы наиболее рациональные концентрации ванадия в зависимости от преобладающего характера износа.

**Ключевые слова:** прокатный валок, износ, ванадий, азот.

### Введение

Для литейного производства рекомендуется множество металлофосфатных связующих композиций. Металлофосфатными связующими композициями являются такие системы, которые в исходном состоянии представляют собой порошки оксидов металлов и водный фосфатный раствор, содержащий фосфатные функциональные группы, обеспечивающие образование кристаллогидратов (гидратов) и, как следствие, твердение композиции. Однако в одних случаях твердение связующих композиций проявляется в нормальных условиях, а в других требуется нагревание. Рассмотрим отверждение фосфатных связующих композиций и их зависимость от различных условий.

Материалы и методы По величинам работы выхода электрона оксиды металлов можно разделить на три группы [1, 2] :

– медленно реагирующие оксиды, с работой выхода электрона свыше 4,5 эВ ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), их твердение в сочетании с ортофосфорной кислотой происходит в результате нагрева;

– реагирующие в нормальных условиях с образованием хороших связующих свойств, имеющих работу выхода электрона от 3,0 до 4,5 эВ ( $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{CuO}$ ), их твердение в сочетании с кислотой осуществляется без нагрева;

– бурно реагирующие оксиды с работой выхода электрона до 2 эВ ( $\text{BaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ), их твердение сопровождается сильным разогревом и образованием саморассыпающихся смесей.

В становлении науки о металлофосфатных связующих композиций как самостоятельной области материаловедения значительная роль при надлежит отечественным ученым С.Д. Голынку-Вольфсону, С.С. Жуковскому, И.Е. Илларионову, В.А. Копейкину, Ю.П. Поручикову,

Л.Г.

Судакасу, М.М. Сычеву и др.

В литейном производстве для приготовления смесей применяются материалы и добавки, которые в процессе твердения образуют кристаллические и некристаллические твердые тела, имеющие водородные связи: глицерин, ортофосфорная кислота, полиглицерин, металлофосфатные связующие материалы (алюмофосфатные (АФС), алюмохромфосфатные (АХФС), магнийалюмофосфатные (МАФС), кальциймагнийфосфатные (КМФС), хромфосфатные (ХФС), магнийфосфатные (МФС) и др.).

Схематически сложные физико-химические процессы, происходящие при отверждении смесей, содержащих фосфатные связующие и оксиды металлов, можно представить следующим образом: 1) образование новых металлофосфатов; 2) постепенное удаление химически связанной воды и переход одно- и двухзамещенных фосфатов в трехзамещенные; 3) медленное разложение металлофосфатного связующего или ортофосфорной кислоты с возгонкой фосфатного ангидрида; 4) постепенный переход фосфатных связующих в керамическую форму с образованием корунда  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , шпинели  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , периклаза  $\text{MgO}$  и др.

Рост прочностных свойств смесей на основе фосфатных связующих связан с идентичностью основных структурных элементов силикатов и фосфатов (у силикатов тетраэдр  $\text{SiO}_4^{4-}$ , у фосфатов тетраэдр  $\text{PO}_4^{3-}$ ), близостью размеров тетраэдров (среднее расстояние Si - O в тетраэдрах  $\text{SiO}_4^{4-}$  составляет 0,162 нм, а P - O в тетраэдре  $\text{PO}_4^{3-}$  0,155 нм), аналогичным характером связей P - O - P и Si - O - Si, определяющимся близостью электронных конфигураций атомов фосфора и кремния и близостью размеров ионных радиусов этих элементов ( $\text{Si}^{4+}$  - 0,039 нм,  $\text{P}^{5+}$  - 0,034 нм).

На практике такая аналогия кристаллохимических параметров групп  $\text{SiO}_4^{4-}$  и

$\text{PO}_4^{3-}$  проявляется прежде всего большой близостью кристаллических структур фосфатов и силикатов.

**Результаты** Наибольшее распространение в литейном производстве получили ортофосфорная кислота, алюмофосфатное, алюмохромфосфатное, магний алюмофосфатное и другие фосфатные связующие, обладающие высокой термостойкостью, стабильностью свойств, низкими

токсичностью, газотворностью и гигроскопичностью, обеспечивающие высокие физико-механические и технологические свойства смесей [1-5]. Металлофосфатные связующие представляют собой гомогенные системы, получаемые растворением оксидных соединений в ортофосфорной кислоте. Характеристики фосфатных связующих представлены в таблице.

Характеристики фосфатных связующих [1]

Наименование показателей	АХФС	МАФС 20ИК	АФС	МФС	КМАФС	ЦМФС
1. Внешний вид	Вязкая темно-зеленая жидкость	Прозрачная жидкость от бесцветного до серого цвета				
2. Вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при 203 К в с не более	200-250	не более 150	не более 150	не более 150	не более 150	12-41
3. Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,55-1,65	1,570- 1,697	1,39- 1,68	1,43- 1,70	1,45-1,70	1,52-1,71
4. Длительность хранения, мес.	до 36	неограниченна				
5. Массовая доля алюминия в пересчете на $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	6,5-9,0	4,5-5,0	6,0-9,5	-	4,0-5,0	-
6. Массовая доля хрома в пересчете на $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , %	3,5-4,5	-	-	-	-	-
7. Массовая доля фосфатов в пересчете на $\text{P}_2\text{O}_5$ , %	35-39	38-42	30-47,5	38-48	37,3-46,5	38-50
8. Массовая доля магния в пересчете на $\text{MgO}$ , %	-	4,5-5,5	-	9,8- 10,5	1,1-1,5	4,0-8,2
9. Массовая доля формальдегида, %	не более 0,2	-	-	-	-	-
10. Массовая доля кальция в пересчете на $\text{CaO}$ , %	-	-	-	-	1,8-2,5	-
11. Массовая доля цинка в пересчете на $\text{ZnO}$ , %	-	-	-	-	-	6,0-11,4

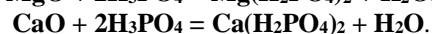
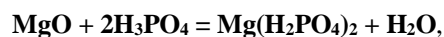
В основе проявления вяжущих свойств фосфатных соединений лежит их склонность к полимеризации и поликонденсации, а также образования устойчивых водородных связей.

**Обсуждение результатов** Связующими свойствами обладают следующие соли ортофосфорной кислоты:  $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  – железофосфаты,  $\text{FeAl}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_{12}$  – железоалюмофосфат,  $\text{Al}_3\text{Cr}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{12}$  – алюмохромфосфат.

В процессе сушки форма упрочняется, образуя полимеры металлов  $\text{Me}_n\text{O}_m \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ .

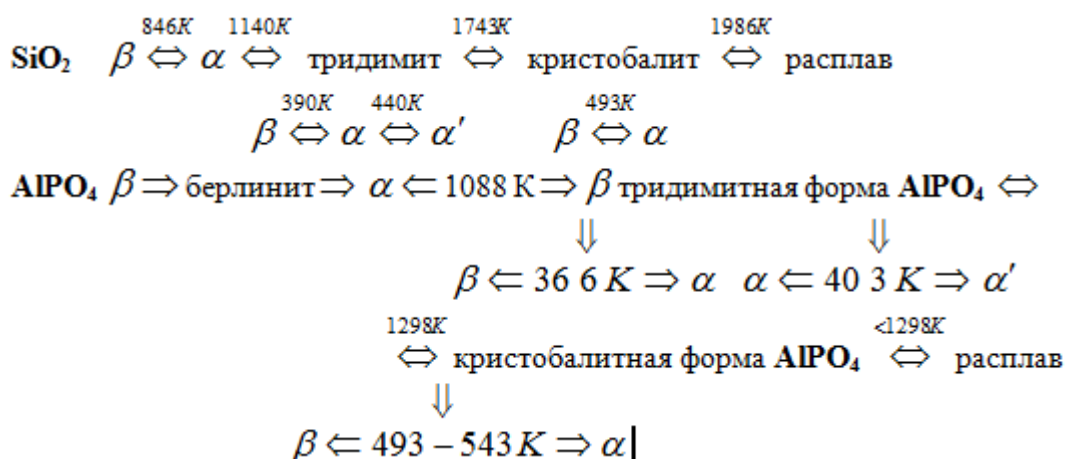
Ортофосфорная кислота легко и быстро взаимодействует с большинством металлов и оксидов,

образуя соответствующие металлофосфаты, например:



При отвержении фосфатных смесей в результате протекания химических реакций выделяется вода, которая удаляется в атмосферу.

Фосфат алюминия  $\text{AlPO}_4$  существует в шести формах, которые являются структурными аналогами  $\alpha$ -,  $\beta$ -форм кварца, тридимита и кристобалита, причем  $\alpha \leftrightarrow \beta$  переходы в них осуществляются значительно легче, чем основные изменения полимерных модификаций кварца  $\text{SiO}_2$ .

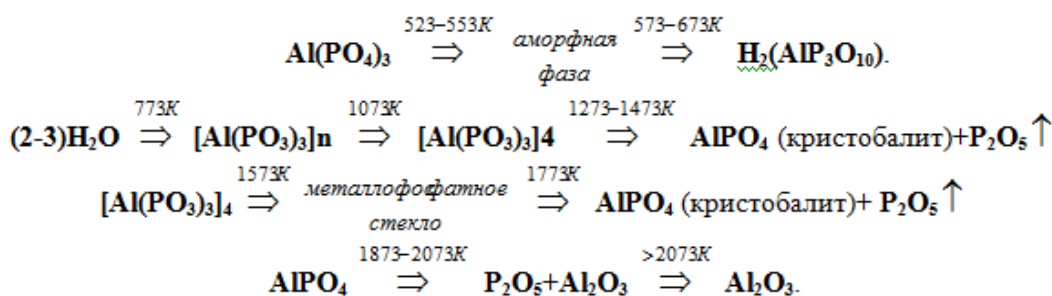


Отмеченная склонность фосфатов к образованию высокополимерных соединений и та значительная роль, которую играют водородные связи в формировании структур, и обуславливают склонность металлофосфатных материалов к стеклообразованию.

Ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при 488 К переходит в пиррофосфорную кислоту  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  с

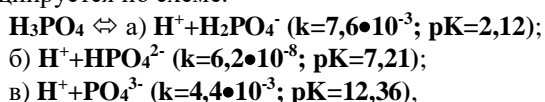
выделением  $\text{P}_2\text{O}_5$ . А при 537 К – в метафосфорную кислоту  $\text{HPO}_3$ . При значениях 673-837 К происходит возгонка фосфорного ангидрида  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Алюмофосфатные связующие  $\text{H}_3\text{Al}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  при значении температуры 473 К переходит в  $\text{Al}(\text{PO}_4)_3 + \text{AlPO}_4$  (берлинит) +  $\text{AlPO}_4$  (кристобалит).



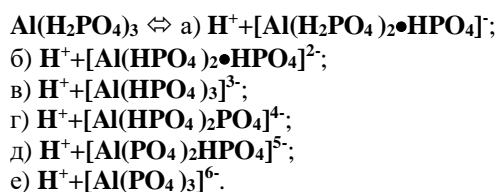
Оксид алюминия в алюмофосфатном связующем (АФС) влияет на некоторые свойства этой системы. Например, по мере увеличения содержания оксида алюминия в АФС до 10% обратно пропорционально уменьшается рН среды (0,75 при 6 % до 0,1 при 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), прямо пропорционально увеличивается плотность, соответственно повышается и вязкость системы.

Изменение рН среды можно объяснить исходя из процесса диссоциации ортофосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и АФС. Ортофосфорная кислота диссоциирует по схеме:

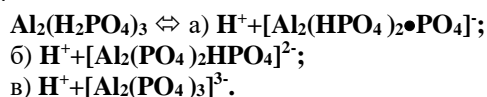


где К и рК - соответственно константа диссоциации и отрицательный десятичный логарифм константы диссоциации кислот.

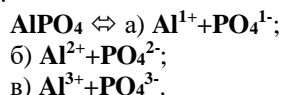
Однозамещенное алюмофосфатное связующее (АФС) диссоциирует по схеме:



Двухзамещенное АФС диссоциирует по схеме:

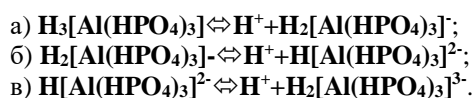


Трехзамещенное АФС диссоциирует по схеме:



Кроме того, соединение однозамещенного ортофосфата алюминия  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ , вероятно, можно рассматривать как комплексное соединение однозамещенного фосфата алюминия  $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ,

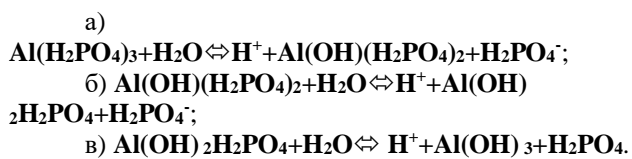
которое может диссоциироваться по следующей схеме:



Из этих данных следует, что для ортофосфорной кислоты, диссоциирующей по трем ступеням, максимальная степень диссоциации соответствует первой ступени. Однако степень диссоциации для кислых солей алюминия ортофосфорной кислоты (АФС) должна быть несколько выше по мере замещения атомов водорода на атомы алюминия. При этом константа диссоциации должна быть максимальной для однозамещенных АФС и уменьшается для двух-, трехзамещенных АФС. В такой же последовательности должен уменьшаться pH АФС как показатель концентрации ионов водорода с обратным знаком. Из уравнений видно, что только однозамещенное АФС может диссоциироваться по значительно большим ступеням, чем ортофосфорная кислота, двух- и трехзамещенные ее соли. По мере увеличения содержания в однозамещенных АФС pH должен уменьшаться, и в дальнейшем в многозамещенных кислых солях ортофосфорной кислоты pH должен, наоборот, увеличиваться до нейтральной среды для трехзамещенных АФС.

Вязкость и плотность системы должны соответственно увеличивается по мере повышения содержания алюминия в АФС, так как отношение  $\text{Al}^{3+}$  к  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , также увеличивается в 0,093-0,284 раза.

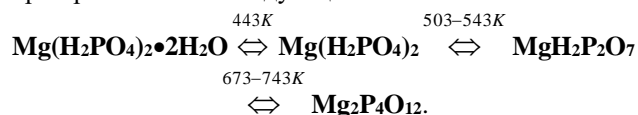
Важно, что изменение pH среды АФС может находиться в большой зависимости от процесса гидролиза алюмофосфатов, чем от процесса диссоциации. Процесс гидролиза данного фосфата многоступенчатый. Это соль слабого основания и слабой кислоты легко подвергается гидролизу по схеме:



Алюмофосфатное связующее при нагреве до 473 К находится в виде аморфной фазы,  $\text{AlPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; при 473-673 К - в виде аморфной фазы; при 673-873 К - в виде аморфной фазы,  $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ; при 873-1073 К присутствуют аморфная фаза,  $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ,  $\text{AlPO}_4$  (берлинит),  $\text{AlPO}_4$  (кристобалит),  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ; при 1073-1273 К дополнительно появляются фосфаты хрома в виде  $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta$  -  $\text{CrPO}_4$ ,  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ ; при 1273-1473 К начинается образование соединений  $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ,  $\alpha$  -  $\text{Cr}_2\text{PO}_4$  наряду с известными соединениями, образованными при значениях температуры 673-1273 К. При 1473-1673 К АХФС находится в виде

аморфной фазы,  $\text{AlPO}_4$  (кристобалит),  $\alpha$  -  $\text{CrPO}_4$ ,  $\text{Cr}(\text{PO}_3)_3$ ,  $\text{Cr}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ . При 1673-1873 К дополнительно образуются оксиды Al и Cr в виде  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При 1873-2073 К присутствуют соединения  $\text{AlPO}_4$  (кристобалит),  $\alpha$  -  $\text{CrPO}_4$ ,  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , твердый раствор  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ . При значениях температуры свыше 2073 К обнаружено наличие только твердого раствора  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Магнийфосфатное связующее при нагреве претерпевает нижеследующие изменения:



Соединение  $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  присутствует при значении температур 873-1273 К,  $\text{Mg}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$  (ж). При температуре 1473-2073 К идет процесс разложения магнийфосфатного стекла в оксид магния MgO с возгонкой фосфорного ангидрида  $\text{P}_2\text{O}_5$ . При значении температуры свыше 2073 К присутствует только оксид магния MgO.

Таким образом, на формирование свойств фосфатных смесей оказывают существенное влияние физико-химические процессы, протекающие в смесях (при различной температуре), приводящие к удалению воды, образованию водородных связей в системе фосфатное связующее - отвердитель - наполнитель, термической поликонденсации связующего, способствующей образованию полимергомологов с различной степенью поликонденсации с активными отвердителями, наполнителем и образованию ковалентных связей P - O - Al, разрушению ветвистой структуры фосфатов и образованию конечных продуктов реакции (кварцеподобных фосфатов, керамики и стекла, а также различных оксидов металлов). Протеканием вышеуказанных процессов можно объяснить высокую прочность и термостойкость, низкую гигроскопичность и осыпаемость, хорошую выбиваемость фосфатных смесей [1-8].

Однако в одних случаях твердение связующих композиций проявляется в нормальных условиях, а в других требуется нагревание. Условия твердения фосфатных связующих композиций зависят от работы выхода электрона в оксиде и значения его ионного потенциала. По этим величинам оксиды разделяются на три группы [5-7]:

– Медленно реагирующие оксиды, с работой выхода электрона свыше 4,5 эВ ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), их твердение в сочетании с ортофосфорной кислотой происходит в результате нагрева;

– Реагирующие в нормальных условиях с образованием хороших связующих свойств, имеющих работу выхода электрона от 3,0 до 4,5 эВ (FeO, MgO, BeO, SiO), их твердение в сочетании с кислотой осуществляется без нагрева;



– Бурно реагирующие оксиды с работой выхода электрона до 2 эв ( $\text{BaO}$ ,  $\text{Pa}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ), их твердение сопровождается сильным разогревом и образованием саморассыпающихся систем.

Таким образом, чем меньше работа выхода электрона из оксида, тем он интенсивнее реагирует с ортофосфорной кислотой. Современная теория не позволяет пока точно вычислить работу выхода электрона в оксиде, являющемся основным компонентом металлофосфатных связующих композиций. Поэтому представляет теоретический и практический интерес установление факторов, влияющих на работу выхода электрона из оксидов, так как знание этих факторов позволяет управлять твердением металлофосфатных связующих композиций через влияние на работу выхода электронов из их компонентов. Работа выхода электрона из твердого тела наиболее полно изучена для металлов. Она определяется кристаллографической структурой поверхности. Причем, чем плотнее «упакована» грань кристалла, тем выше работа выхода электрона. Например, чистый вольфрам с гранью [5-7] имеет работу выхода электрона, равную 4,3 эв, а с гранью [5-7] - 5,35 эв. Здесь возрастание работы выхода в зависимости от плотности «упаковки» граней соответствует увеличению потенциала ионизации. Наименьшее значение работы выхода электронов (2 эв) соответствует щелочным металлам (к), а наибольшее (5,5 эв) - металлам группы рт. Вместе с тем энергия, затрачиваемая на удаление электрона из вещества, наиболее чувствительна к дефектам структуры поверхности. Например, неупорядоченно расположенные атомы на плотно упакованной грани оксида уменьшают работу выхода электрона, а поверхностные примеси: электроотрицательные - повышают, электроположительные - понижают энергию на удаление электрона. Существует также оптимальная концентрация примесей, при которой работа выхода электрона минимальна [5-7].

Таким образом, работа выхода электрона в оксиде в сочетании с металлофосфатным раствором (связующим) является величиной, характеризующей способность металлофосфатной связующей композиции самопроизвольно твердеть. При таком твердении работа выхода электрона в оксиде является фактором интенсивности, а фактором экстенсивности служит масса оксида, связывающая фосфатный раствор в твердое состояние. Кроме того, избыток массы оксида препятствует как достижению равновесия в металлофосфатной связующей композиции, так и образованию кристаллогидратов. То есть в металлофосфатных связующих композициях с химическим взаимодействием высокая начальная массовая доля порошка оксида металла в фосфатном растворе (это соотношение условно обозначим как  $t/j$ ) химическое связывание

фосфатного раствора и образование металлофосфатных кристаллогидратов с большой удельной поверхностью создают стесненные условия. По данным [1-8], без стесненных условий металлофосфатных связующих композиций, и на их основе приготовленных формовочных и стержневых смесей, их отверждение невозможно, ибо значительный избыток исходного порошка оксида металла обеспечивает непрерывный подвод в раствор металлофосфатного связующего вещества и при одновременном связывании металлофосфатного связующего в кристаллогидраты вызывает в связующей композиции пересыщение и кристаллизацию образовавшихся кристаллогидратов. Поэтому твердение связующей композиции возможно при условии, если  $t/j^*$  в связующем больше некоторой критической величины ( $k_b$ ), т.е. Необходимы граничные значения, которые определяют формирование физико-механических и технологических свойств формовочных и стержневых смесей при их химической, физико-химической, электрофизической, механической и комбинированных методах обработки [1-8]:

$$T/j \gg k_b \quad (1.1)$$

$$K_b \ll T/j < v_n, \quad (1.2)$$

Где  $v_n$  - некоторая величина.

Условие  $t/j < v_n$  и не связано с твердением и является технологическим условием использования связующей композиции, которое известно под термином живучесть. Живучесть металлофосфатных связующих композиций, по данным л.г. судакаса [9], является практической кинетической характеристикой, которая определяет их применимость. Поэтому принципы управления свойствами металлофосфатных связующих композиций в нашей работе решались прежде всего относительно живучести - времени, в течение которого свойства связующей композиции (смеси) остаются неизменными или изменяются в пределах, допускающих осуществление процессов приготовления и уплотнения смесей. Изложенное подтверждается анализом уравнения а.н. колмогорова, впервые примененного для описания свойств связующих композиций в.б. ратиновым [5-9]:

$$V \tau = v_0 \left( 1 - e^{-\frac{\pi \cdot v_k c^3 \tau^4}{3}} \right), \quad (1)$$

Где  $v \tau$  - объем, закристаллизовавшийся за время  $t$ ;  $v_0$  - начальный объем;  $v_k$  - вероятность образования центров кристаллизации;  $c$  - линейная скорость роста новой фазы.



Расчеты по уравнению (1) показывают, что величина  $v \tau / v_0$  характеризует твердение связующих и, как следствие, их живучесть.

Общепринятое расчетное уравнение живучести связующих композиций (металлофосфатных смесей) до сих пор не установлено. Известно, что живучесть  $\tau_{ж}$  определяется индукционным периодом твердения [1-9], а ее

Показатель устанавливается выражением [1-9]

$$K_{ж} = \frac{\tau_{ж}}{\tau_{M}} \quad (2)$$

Где  $\tau_{M}$  - время достижения смесью манипуляторной прочности.

Смесь оптимальна, если  $K_{ж} \rightarrow 1$  [1-9]. Требуемое соотношение устанавливается путем подбора состава связующей композиции.

В настоящее время нет установившихся прямых методов количественной оценки живучести как связующих композиций, так и смесей. В большинстве случаев ее определяют визуально по субъективным критериям: сроку схватывания, толщине твердой корки при выдержке смеси в течение 24 ч в атмосфере цеха, времени разрушения пены, измерением сил трения (сцепления) в процессе твердения. Наиболее физически обоснованным считается метод определения живучести по разности прочности с момента изготовления образцов и до времени, когда их прочность на 15 % выше первоначальной. Этот метод нами принят за основу количественной оценки живучести металлофосфатных связующих композиций и смесей. В результате химического взаимодействия между жидким и твердым порошкообразными ингредиентами, в которых образование и превращение продуктов взаимодействия связаны не только с явлениями живучести, но и прочности, осуществляются формовочные процессы [1-9].

Принято считать, что явление прочности в связующих композициях и смесях определяется аутогезией, включающей все виды и формы связи между соприкасающимися частицами независимо от их числа и свойств, природы сил, причин возникновения и условий, при которых оно имеет место. К аутогезии близки такие явления, как адгезия и когезия. В связующих композициях и смесях аутогезионное взаимодействие реализуется не между отдельными изолированными частицами, а между множеством их частиц, оно проявляется в индивидуальных контактах, взаиморасположении, размерах, формах, обуславливающих число контактов между ними [1-9]. Причинами возникновения аутогезии являются молекулярные, электрические, когезионные, капиллярные и механические силы сцепления, самопроизвольно включающиеся во взаимодействие как пары, так и множества [1-9].

Известно также, что прочность образцов зависит от концентрации ортофосфорной кислоты и металлофосфатного связующего, когда возможны рост прочности с повышением концентрации фосфатного раствора и ее оптимум. В первом случае повышение прочности объясняется тем, что объем новообразований в металлофосфатных связующих композициях с избытком (по стехиометрии) порошка оксидов определяется количеством кислоты. Поэтому с повышением новообразований увеличивается число контактов не только между ними, но и между ними и исходными ингредиентами, что, согласно изложенному выше, и повышает прочность. Во втором случае оптимум объясняется повышенной активностью фосфатных анионов, способствующих увеличению количества новой фазы [1-9].

Существенное значение для создания новых металлофосфатных связующих композиций и на их основе смесей имеет термостойкость (температура плавления) образующихся при твердении комплексов, которая имеет высокие значения для  $Zr^{4+}, Cr^{3+}, Al^{3+}$ , средние для  $Fe^{3+}, Mg^{2+}$  [1-9]. Термостойкость – способность металлофосфатных смесей (композиции материалов) длительно сохранять без существенного изменения физико-химические свойства при заданных температурах и давлении. Она характеризует область использования связующих композиций [1-9]. Например, допустимое время выдержки органических смол при температурах 1473 - 1773 К составляет лишь несколько секунд [1], что и позволяет применять их только в стержневых и реже в формовочных смесях. Термостойкость количественно оценивается стандартным методом, то есть числом теплосмен до потери образцом в массе 20% -  $tc_{1573}$  [1-9]. В дальнейших исследованиях нами принято под термостойкостью формовочных и стержневых смесей принимать способность смеси противостоять разрушению при заданной температуре и нагрузке [1-9].

Заключение из изложенного следует, что наиболее объективными характеристиками смесей являются живучесть, прочность при сжатии и срезе, термостойкость, деформации при твердении и заливке литейных форм жидким металлом, теории и методы расчета которых подробно изложены в [1-9]. Они положены в основу методики наших исследований [1-9].

Исходя из принципов управления свойствами металлофосфатных связующих композиций, выбор типов порошковых ингредиентов для исследования ограничивается оксидами  $Al, Cr, Mg, Fe$ . С учетом холодного твердения (самоотверждения) необходимо не исключать из рассмотрения смеси, основу которых составляют алюмохромфосфаты, магнийалюмоборфосфаты, кальциймагнийфосфаты, цинкалюмофосфаты и другие металлофосфатные связующие [10].

**Список литературы**

1. Металлофосфатные связующие и смеси. Илларионов И.Е., Гамов Е.С., Васин Ю.П., Чернышев Е.Г. Чебоксары, изд-во Чуваш. ун-та, 1995. – 524 с.
2. Илларионов И.Е. Разработка интенсивных технологий и оптимизация составов активированных песчано-глинистых и фосфатных смесей: автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.16.04 – Чебоксары, 1989. – 504 с.
3. Исследование составов теплоизоляционных смесей на основе экваты при изготовлении отливок из сплавов черных и цветных металлов Илларионов И.Е., Стрельников И.А., Королев А.В., Моисеева О.В. и др. // Материалы II Республиканской научно-практической конференции «Проектирование и перспективные технологии в машиностроении и металлургии». – Чебоксары: Чуваш. гос. ун-т, 2016. – С. 33-43.
4. Илларионов И.Е., Стрельников И.А., Соколов Е.С. Теплоизоляционные металлофосфатные смеси, обладающие экзотермическим эффектом. Материалы II Республиканской научно-практической конференции «Проектирование и перспективные

- технологии в машиностроении и металлургии». – Чебоксары: Чуваш. гос. ун-т, 2016. – С. 74-80.
5. Сычев М.М. Твердение вяжущих веществ. – Л.: Стройиздат, 1974. – 80 с.
6. Хенней Н. Химия твердого тела. – М.: Мир, 1971. – 224 с.
7. Эггинс Б.Р. Химическая структура и реакционная способность твердых веществ. – М.: Химия, 1976. – 160 с.
8. Формирование качества поверхности литейной формы и отливок Илларионов И.Е., Шалунов Е.П., Стрельников И.А., Королев А.В., Моисеева О.В. и др. Материалы II Республиканской научно-практической конференции «Проектирование и перспективные технологии в машиностроении и металлургии». – Чебоксары: Чуваш. гос. ун-т, 2016. – С. 44-51.
9. Судакас Л.Г. Теория и практика управления свойствами фосфатных вяжущих систем: автореф. дис. д-ра. техн. наук: 05.17.11. – Л; 1984. – 35 с.
10. Илларионов И.Е. Применение технологии получения металлофосфатных связующих стержневых и формовочных смесей на их основе // Черные металлы. - 2018 (1036). - №4.- С. 13-19.

**Сведения об авторах**

**Илларионов Илья Егорович** – д-р техн. наук, профессор, академик РАЕН, заслуженный деятель науки и техники Российской Федерации, заслуженных деятель науки Чувашской Республики, заместитель заведующего кафедрой материаловедения и металлургических процессов, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, г. Чебоксары.

**Шалунов Евгений Петрович** – канд. техн. наук, профессор кафедры технологии машиностроения, научный руководитель Объединенной научно-исследовательской лаборатории качества, обрабатываемости и композиционных материалов, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия. E-mail:shalunov2003@mail.ru

**Стрельников Игорь Анатольевич** – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и металлургических процессов, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, г. Чебоксары.

**Гартфельдер Виктор Адольфович** – канд. техн. наук, профессор, декан машиностроительного факультета, Чувашский государственный университет, им. И.Н. Ульянова, г. Чебоксары.

**Королев Андрей Валерьевич** – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры материаловедения и металлургических процессов, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, г. Чебоксары.

**Гильманшина Татьяна Ренатовна** – канд. техн. наук, доцент Сибирского федерального университета, г. Красноярск.

*INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH*

**DEVELOPMENT AND APPLICATION OF METAL-PHOSPHATE BINDERS FOR OBTAINING FORMING, ROD AND THERMAL INSULATION MIXTURES AND COATINGS**

**Illarionov Ilya Yegorovich** –D.Sc. (Eng.), Professor, Academician of the Academy of Natural Sciences, Honored Worker of the Russian Federation of Science and Technology, Honored Worker of Science of the Chuvash Republic, the deputy head of the department of materials science and metallurgical processes, the Chuvash State University. IN Ulyanova, Cheboksary.

**Shalunov Evgeny Petrovitch** –D.Sc.(Eng.), Professor, Mechanical Engineering Technology Chair; the scientific leader of the Joint research and development laboratories of mechanically alloyed nano-composite materials, their technology and quality, Chuvash State University, Russia, Cheboksary. E-mail:shalunov2003@mail.ru.

**Strelnikov Igor Anatolievich** –Ph. D.(Eng.), Associate Professor, Department of materials science and metallurgical processes, Chuvash state University. I. N. Ulyanov, Cheboksary.

**Gartfelder Adol'fovich Viktor** – Ph.D. (Eng.), professor, dean of the engineering faculty, the Chuvash State University. IN Ulyanova, Cheboksary.

**Korolev Andrey V.** – Ph. D.(Eng.), Associate Professor, Department of Materials Science and Metallurgical Processes, Chuvash State University them. IN Ulyanova, Cheboksary.

**Gilmanshina Tatyana Renatovna** - Ph.D.(Eng.), Associate Professor, Siberian Federal University, Krasnoyarsk.

**Abstract.** *The theoretical basis for the development and use of metal phosphate binder for molding, rod, heat-insulating mixes and nonstick coatings for use in the foundry industry and metallurgy. The authors have developed aluminophosphate, magniyfosfatnye, magniyalyumofosfatnye, kaltsiy magniyalyumofosfostye and other metal phosphate binder, which have been pilot testing in production conditions in the preparation of iron and steel castings. They have ecological purity, high temperature resistance, low cost and ability to gazotvornoy contribute to the elimination of the marriage of castings from ferrous and non-ferrous metals and alloys for gas shells and sieve porosity, hot and cold cracks, metal penetration, have a long shelf over a period of 12 months.*

**Keywords:** *metal phosphate, binders, metal oxides, chemical reaction mixtures casting.*

---

Ссылка на статью:

Илларионов И.Е., Стрельников И.А., Гартфельдер В.А., Королев А.В., Шалунов Е.П., Гильманшина Т.Р. Разработка и применение металлофосфатных связующих для получения формовочных, стержневых и теплоизоляционных смесей и покрытий // Теория и технология металлургического производства. 2018. №4(27). С. 4-11.

Illarionov I.E., Strelnikov I.A., Gartfelder V.A., Korolev A.V., Shalunov E. P., Hilmanshina T.R. Development and application of metal-phosphate binders for obtaining forming, rod and thermal insulation mixtures and coatings. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2018, vol. 27, no. 4, pp.4-11.

УДК 621.74

Иванова В.А.

**ТРЕБОВАНИЯ К КАЧЕСТВУ ЛИТЕЙНОГО КОКСА, ВЛИЯЮЩИЕ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЧУГУНА**

***Аннотация:** Проведены исследования по выявлению характеристик литейного кокса, оказывающих влияние на свойства выплавляемого чугуна.*

*Литейный кокс является источником целого ряда элементов, которые неизбежно попадают в продукты плавки. К таким элементам относятся не только углерод и сера, но и кремний, марганец, фосфор, кальций и др. Особый интерес представляют такие элементы, как кремний, способствующий графитизации чугуна, наибольшее количество которого в золе кокса, и фосфор, являющийся вредной примесью для чугуна.*

*Экспериментальные исследования показали, что с ростом зольности кокса увеличивается количество кремния в чугуне. С увеличением реакционной способности кокса содержание кремния в расплаве понижается, что связано с расходом оксида кремния кокса на карбидообразование. При этом примерно 50 % всего диоксида кремния золы кокса расходуется на восстановление кремния через SiC и лишь около 30 % – через газовую фазу SiO.*

*Установлено, что восстановление фосфора в чугун возможно при участии углерода чугуна, что приводит к снижению его содержания в металле. Литейный кокс является одним из источников фосфора при плавке чугуна в вагранке, а содержание фосфора в литейном коксе является характеристикой, влияющей на содержание фосфора в выплавляемом чугуне.*

*Экспериментально установлено, что высокое содержание углерода в литейном коксе способствует формированию большего числа колоний с большим содержанием графита. Параметры фосфидной эвтектики соотносятся с содержанием фосфора в чугуне. Соответственно средний диаметр ячеек сетки фосфидной эвтектики имеет наименьшее значение для чугуна, выплавленного на партии литейного кокса с меньшей зольностью. Меньшее содержание фосфора в чугуне, содержащем большее количество углерода, согласуется с повышенным содержанием углерода в литейном коксе.*

**Ключевые слова:** литейный кокс, литейный чугун, зольность, содержание фосфора, структура чугуна.

Управление качеством продукции как деятельность неразрывно связано с установлением требований к качеству этой продукции (рис. 1).

Требования к качеству литейного кокса зависят от жизненного цикла продукции. Модель этапов жизненного цикла литейного кокса, построенная с применением методологии функционального моделирования IDEF0 (рис. 2) свидетельствует о том, что требования к качеству литейного кокса на этапе применения формируются не только с учетом технологии плавки, но и требований к получаемым продуктам плавки, в частности, выплавляемого чугуна. Эти требования могут отличаться от показателей качества литейного кокса, которые содержатся в нормативной документации, например, в ГОСТ 3340-88 «Кокс литейный каменноугольный. Технические условия».

Таким образом, необходимо установить характеристики качества литейного кокса, обеспечивающие выполнение требований к чугуну ваграночной плавки. В этой связи проведем

исследования по выявлению характеристик литейного кокса, оказывающих влияние на свойства выплавляемого чугуна, учитывая, что на свойства литейного чугуна влияют все составляющие шихты и технологические параметры плавки.

Химический состав выплавляемого чугуна формируется постепенно при стекании по коксовой насадке. При этом происходят различные химические реакции между составляющими кокса и жидким расплавом.

На содержание углерода в чугуне оказывает влияние содержание углерода в коксе. Известно, что степень науглероживания чугуна зависит от расхода кокса (табл. 1), который, в свою очередь, зависит от зольности: чем больше золы в коксе, тем меньше углерода содержится в чугуне (10 % золы в коксе – 3,2-3,3 % углерода в чугуне; 15 % золы – 3 % углерода; 20 % золы – 2,8 % углерода) [1].



Рис. 1. Взаимосвязь понятий в области управления качеством

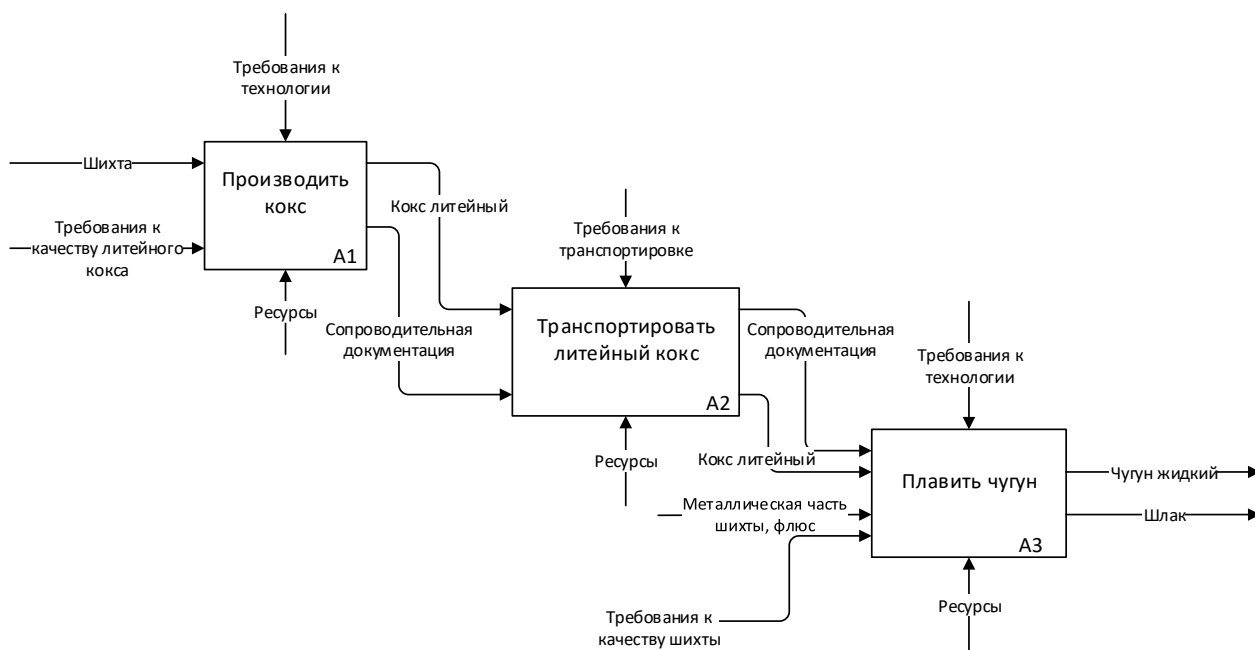


Рис. 2. Модель этапов жизненного цикла литейного кокса

Таблица 1

Зависимость коэффициента науглероживания (К) от расхода кокса и удельного расхода воздуха [2]

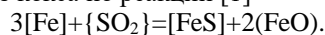
Расход кокса от металлозавалки (%)	Удельный расход воздуха, м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·мин		
	100-120	140-160	180-200
9	1,3	1,1	0,9
10	1,4	1,2	1,0
12	1,5	1,3	1,1
15	1,7	1,5	1,3
20	1,9	1,7	1,5

Очевидно (см. табл. 1), что на содержание углерода в чугуне влияет не только зольность кокса, но и влажность, количество летучих веществ, т.е. совокупность показателей, которые отражаются на доле углерода в коксе.

Количество углерода в чугуне при разных условиях работы вагранки, может значительно меняться в зависимости от состава шихты. Если шихта содержит незначительное количество стального лома, то насыщение углеродом будет минимальным, если же шихта содержит высокий процент стального лома, то количество углерода в чугуне значительно возрастет. Капля жидкой стали содержит 0,2-0,45 % углерода и, стекая по кускам раскаленного кокса, интенсивно поглощает углерод. В результате его содержание повышается до 2,0-2,5 % [1, 3].

Наряду с науглероживанием чугуна в вагранке идут и процессы окисления углерода оксидами железа, скорость которых зависит от температуры. Общее содержание углерода в чугуне зависит от скоростей протекания этих реакций и повышается с увеличением температуры выплавляемого чугуна [3].

В процессе плавки чугуна насыщается также и серой из кокса по реакции [1]



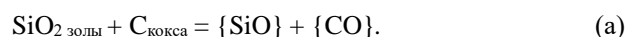
Процессы перехода серы и углерода в чугун происходят и в горне [3-5]. Кроме того, в горне протекают реакции восстановления железа, марганца, кремния. Процесс восстановления оксидов металлов в горне идет настолько эффективно, что при достаточной высоте горна весь металл, окислившийся в зонах подогрева, плавления и перегрева, может быть восстановлен [6]. В основе механизма перехода углерода в чугун в горне лежит молекулярная диффузия углерода в чугун – науглероживание чугуна увеличивается при повышении коэффициента диффузии, времени пребывания чугуна в контакте с коксом, а также увеличении поверхности соприкосновения раскаленного кокса с расплавленным чугуном [1, 3]. Науглероживание неподвижной жидкой массы чугуна в горне вагранки протекает значительно медленнее, и содержание углерода здесь дополнительно повышается на 0,3-0,5 % [3].

Литейный кокс является источником целого ряда элементов, которые неизбежно попадают в продукты плавки. К таким элементам относятся не только углерод и сера, но и кремний, марганец, фосфор, кальций и др. Особый интерес представляют такие элементы, как кремний, способствующий графитизации чугуна, наибольшее количество которого в золе кокса, и фосфор, являющийся вредной примесью для чугуна.

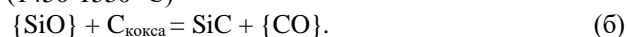
Известно, что диоксид кремния  $SiO_2$  в золе кокса составляет не менее 50 %, а кремний, в свою очередь способствующий процессу графитизации, оказывает большое влияние на структуру и свойства

чугуна. Так как определенная доля кремния неизбежно вносится с коксом в плавильный агрегат, особое внимание необходимо уделить исследованию механизма восстановления кремния непосредственно из кокса.

Кремний является трудновосстановимым оксидом с высокой теплотой диссоциации. В связи с этим восстановление кремния протекает при высоких температурах и сопровождается значительным расходом тепла [7]. В вагранке наиболее благоприятные условия для восстановления кремния наблюдаются в зоне перегрева чуть выше уровня фурм. В этой зоне температура продуктов плавки может достигать 1500 – 1670 °С [8, 9]. Ранее были проведены исследования процессов, происходящих в коксе при термообработке [9]. Результаты исследований показали, что термообработка кокса сопровождается газификацией диоксида кремния золы по реакции

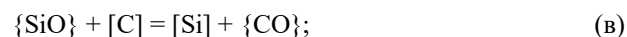


Интенсивность реакции газификации  $SiO_2$  кокса возрастает с повышением зольности кокса в интервале температур 1350-1550 °С. Наряду с процессом газификации протекает процесс карбидообразования на поверхности кокса по реакции (1450-1550 °С)



В этой связи были проведены две серии экспериментов:

исследование восстановления кремния из газообразного  $SiO$  по реакции



исследование восстановления кремния из кокса через соединение  $SiC$  по реакции



Исследования проводились с металлургическим коксом ( $K_d$ ) и со спецкоксами ( $K_1, K_2$ ), полученными на базе некоксуемых углей и отличающихся высокой реакционной способностью, что позволило установить влияние свойств кокса на содержание кремния в чугуне (табл. 2).

В табл. 3 приведены результаты исследований по восстановлению кремния из его газообразного оксида по реакции (в). Как видно из данных табл. 3, с ростом зольности кокса увеличивается количество выделяющегося в газовую фазу оксида кремния по реакции (а). Соответственно растет и переход кремния из газовой фазы в сплав. С увеличением же реакционной способности кокса содержание кремния понижается, что может быть связано с расходом оксида кремния на карбидообразование по реакции (б). С повышением зольности кокса количество кремния, восстановленного из кокса при фильтрации чугуна, также увеличивается. Это связано с повышением интенсивности карбидообразования на



поверхности кокса по реакции (б), что способствует росту содержания кремния в чугуне.

Таблица 2

Характеристика доменного кокса и спецкокса

Показатели	K <sub>д</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
Технический анализ, %			
W <sub>a</sub>	0,30	1,20	1,60
A <sup>d</sup>	14,00	14,20	19,30
V <sup>daf</sup>	1,58	3,29	2,98
S <sub>s</sub> <sup>d</sup>	0,58	0,38	0,32
Пористость, %	45,80	33,00	24,40
Реакционная способность, мл/г*с	0,62	8,40	9,10
Структурная прочность, %	82,00	70,00	69,70
Содержание в золе, %			
SiO <sub>2</sub>	50,50 26,32	57,01	53,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,60	21,25	22,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,40	7,24	7,83
CaO	1,80	2,76	2,68
MgO		1,77	1,84

Таблица 3

Анализ восстановления кремния из кокса в передельный чугун по схемам {SiO} → [Si] и SiC<sup>0</sup><sub>к</sub> → [Si]

Кокс	A <sup>d</sup> , %	Реакционная способность, мл/г*с	Прирост кремния в сплаве Fe-C, %	m <sub>SiO2</sub> кокса, гр	Количество восстановленного кремния по схеме SiC <sup>0</sup> <sub>к</sub> → [Si] (г), % (мас.)	Количество восстановленного кремния по схеме {SiO} → [Si] (в), % (мас.)
K <sub>д</sub>	14,00	0,62	0,241	2,524	0,95	0,29
K <sub>1</sub>	14,28	8,40	0,165	3,659	1,05	0,22
K <sub>2</sub>	19,30	9,10	0,210	4,781	1,20	0,17

Для установления доли восстановленного кремния из золы кокса по различным схемам были проведены расчеты по определению количества диоксида кремния золы, израсходованного на восстановление кремния из карбида кремния SiC по реакции (г) и из газовой фазы SiO по реакции (в) (см. таб. 3). Данные этой таблицы показывают, что примерно 50 % всего диоксида кремния золы кокса расходуется на восстановление кремния через SiC и лишь около 30 % – через газовую фазу SiO. Так как процессы восстановления кремния в реальных условиях протекают одновременно, они вносят свою долю в суммарное содержание кремния в чугуне.

По данным [9], угар кремния при выплавке чугуна в коксовой вагранке составляет 10-25 % при холодном дутье и 15-25 % при горячем дутье (кислый процесс). Вероятно, угар кремния в действительности превышает эти значения за счет процессов восстановления кремния из золы кокса.

Таким образом, такие характеристики литейного кокса, как зольность и реакционная

способность оказывают влияние на содержание кремния в чугуне.

Традиционно считают, что фосфор вредная примесь, способствующая появлению брака в отливках [4, 10]. В то же время фосфор является графитизирующим элементом [5] и улучшает литейные свойства чугуна. Например, добавка фосфора до 1 % в железо, насыщенное углеродом, сопровождается снижением кинематической вязкости [11-13] и поверхностного натяжения чугуна (σ), что способствует повышению жидкотекучести. Причем величина поверхностного натяжения тем меньше, чем больше концентрация углерода. Кроме того, фосфор в коксе влияет и на химический состав выплавленного чугуна. Присутствие фосфора замедляет переход кремния из газовой фазы в жидкий металл. Наиболее существенно влияние начальных концентраций фосфора – до 0,35 %.

Считают, что фосфор попадает в вагранку с металлической частью шихты (табл. 4). Однако соединения фосфора содержатся и в коксе, и во

флюсах.

В коксе фосфор присутствует в виде фосфатов кальция и алюминия в золе, и его содержание зависит от содержания фосфора в исходных углях [14].

В известняках фосфор может находиться в виде соединений  $Ca_3(PO_4)_2$  и  $Ca_3(PO)_4$ , и его содержание зависит от месторождения (табл. 5) [2, 14]. Мел и

мрамор имеют состав идентичный известняку, доломит содержит ~ 0,023 %  $P_2O_5$ , в плакиковом шпате фосфора не более 0,3 %, в апатитонелефиновой руде фосфора примерно 4-5 % [2].

Таблица 4

Содержание фосфора в шихте ваграночной плавки	
Наименование компонента	Содержание фосфора, %, не более
Литейные чугуны (ГОСТ 4832-95 «Чугун литейный. Технические условия»)	0,08 (класс А) 0,12 (класс Б) 0,3 (класс В) от 0,3 до ≤ 0,7 (класс Г) от 0,7 до ≤ 1,2 (класс Д)
Литейные передельные чугуны (ГОСТ 805-95 «Чугун передельный. Технические условия»)	0,08 (класс А) 0,12 (класс Б) 0,3 (класс В)
Ферросилиций (ГОСТ 1415-93 «Ферросилиций. Технические требования и условия поставки»)	0,05
Ферромарганец (ГОСТ 4755-91 «Ферромарганец. Технические требования и условия поставки»)	от 0,01 до ≤ 0,5 (высокоуглеродистый) от 0,2 до ≤ 0,35 (среднеуглеродистый) от 0,15 до ≤ 0,3 (малоуглеродистый)
Феррофосфор	14-18 % (ЧМТУ 3774-52) 20-25 % (ТУ МХП 3825-52)
Лом чугунный и/или стальной	В зависимости от марки сплава

Таблица 5

Содержание фосфора в известняках месторождений России [14]

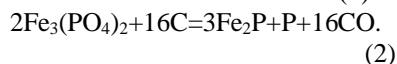
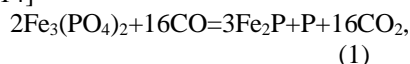
Наименование месторождения	Массовая доля фосфора, %
Агаповское	0,015
Гурьевское	0,015
Новостроевское	0,001
Новостроевское доломитизированное	0,005
Тургорьякское	0,08

Исследования химического состава чугунов ваграночной плавки Ярославского электровозоремонтного завода филиала «Желдорремаш», соответствующих требованиям ГОСТ 28186-89 «Колодки тормозные для моторвагонного подвижного состава. Технические условия» и ОСТ 32.194-2002 «Колодки тормозные чугунные для вагонов. Технические условия», позволили установить наличие тесной корреляционной связи между содержанием фосфора и углерода в чугуне – коэффициенты корреляции составили -0,77 и -0,78 для чугунов по ГОСТ 28186-89 «Колодки тормозные для моторвагонного подвижного состава. Технические условия» и ОСТ 32.194-2002 «Колодки тормозные чугунные для вагонов. Технические условия» соответственно.

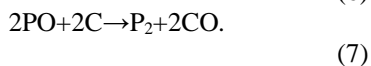
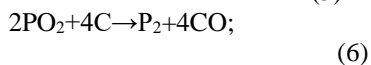
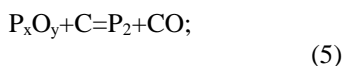
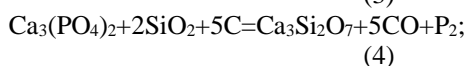
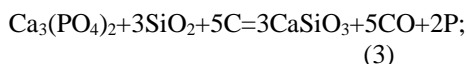
Для объяснения полученной зависимости исследуем механизм восстановления фосфора при плавке чугуна в вагранке.

В вагранке во взаимодействии находятся

следующие фазы: металл (чугун), шлак, газ и кокс. Поэтому конечный состав чугуна по фосфору будет зависеть от реакций взаимодействия между этими фазами (рис. 3, цифры в скобках соответствуют химическим реакциям). Фосфиды железа ( $Fe_2P$  и  $FeP$ ) металлической части шихты растворяются в процессе плавки в металле, а фосфаты железа ( $Fe_3(PO_4)_2$ ) могут восстанавливаться уже при 800-900 °С по реакциям [14]

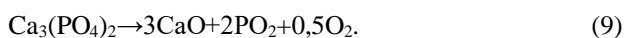
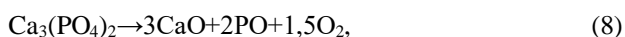


Газификация фосфатов кальция ( $Ca_3(PO_4)_2$ ) и алюминия из золы кокса возможна уже при 500 °С [14]. Поэтому восстановление фосфора из кокса в чугун будет происходить через газовую фазу. Возможный механизм газификации фосфатов кальция в присутствии кремнезема в золе кокса представлен уравнениями [2, 14]:



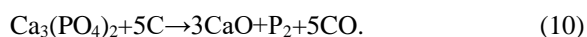
Реакции (5)-(7) могут происходить как с участием углерода кокса, так и с участием углерода, растворенного в чугуне.

Фосфиды кальция, содержащиеся во флюсах, при нагреве могут разлагаться с образованием газообразных реагентов PO и PO<sub>2</sub> по реакциям [14]:



Далее газообразные продукты разложения фосфида кальция реагируют с углеродом кокса по реакциям (6) и (7).

В процессе плавки в шлак фосфор попадает главным образом из флюсов. При пересчете на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в шлаке содержится 0,1-0,5 % фосфора [2]. В окислительной зоне при температуре 1200-1500 °C фосфаты шлака активно восстанавливаются углеродом кокса по реакции [14]



Восстановление фосфора из шлака по реакции (10) возможно также в горне вагранки с участием углерода, растворенного в чугуне.

Таким образом, литейный кокс является одним из источников фосфора при плавке чугуна в вагранке, а содержание фосфора в литейном коксе представляет собой характеристику, влияющую на содержание фосфора в выплавляемом чугуне.

Таким образом, литейный кокс является одним из источников фосфора при плавке чугуна в вагранке, а содержание фосфора в литейном коксе представляет собой характеристику, влияющую на содержание фосфора в выплавляемом чугуне.

Исходные шихтовые материалы оказывают влияние на наследственные свойства расплавов, в том числе чугунов [15, 16], и после модифицирования. Под понятием наследственности в машиностроении традиционно понимают связь между свойствами исходных шихтовых материалов, свойствами отливок и получаемых деталей [16, 17]. Например, известно,

что углерод кокса в процессе плавки является одним из источников центров кристаллизации [18, 19].

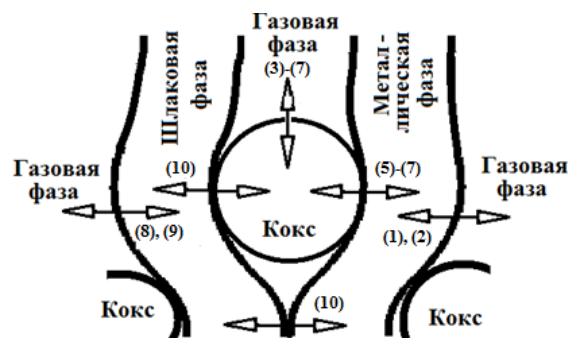


Рис. 3 Схема взаимодействия между фазами в вагранке

Исследования проводили на примере технологического процесса изготовления отливок колодки тормозной вагонной из серого чугуна в соответствии с требованиями ГОСТ 28186-89 «Колодки тормозные для моторвагонного подвижного состава. Технические условия» (Ярославский электровозоремонтный завод). Непосредственная заливка расплава из вагранки в литейную форму позволила установить влияние свойств кокса на характеристики чугуна при условии стабильности технологического процесса.

Для исследований были выбраны образцы серого чугуна, выплавленного с использованием в шихте литейного каменноугольного кокса марки КЛ-1. Образцы взяты из четырех партий: 1-я, 2-я и 3-я партии соответствовали требованиям ГОСТ 3340-88 «Кокс литейный каменноугольный. Технические условия», а кокс 4 партии – ТУ 0761-027-00187852-10 «Кокс литейный каменноугольный. Технические условия» (табл. 6). Литейный кокс 1-й партии отличается наибольшей зольностью и наименьшей прочностью, кокс 3-й партии содержит наименьшее количество серы и влаги, кокс 4-й партии – наиболее прочный и низкзольный, но содержит максимальное количество серы. Средние значения химического состава и твердости чугуна представлены в табл. 7. Как видно из данных табл. 6 и 7, с уменьшением зольности (с увеличением доли углерода) литейного кокса наблюдается повышение содержания углерода в чугуне. Кроме того, в 4-й партии литейного кокса, как и в чугуне, выплавленном с использованием в шихте этого кокса, массовая доля серы является наибольшей.

Таблица 6

Показатели качества литейного кокса\* различных партий

Условное обозначение партии кокса	Массовая доля общей влаги в рабочем состоянии W <sub>t</sub> <sup>r</sup> , %	Зольность A <sup>d</sup> , %	Массовая доля общей серы S <sub>t</sub> <sup>d</sup> , %	Показатель прочности M <sub>40</sub> , %	Массовая доля кусков размером менее нижнего предела, %
-----------------------------------	---	------------------------------	--	--	--

**ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО**

1	4,8	12,0	0,48	73,2/17,28	5,9
2	4,8	11,8	0,48	73,3/17,08	5,9
3	4,5	11,7	0,44	73,3/16,64	5,9
4	4,8	11,6	0,60	73,8/17	5,8

\*Данные сертификатов качества на партии литейного кокса.

Таблица 7

Химический состав и твердость чугуна, выплавленного на различных партиях литейного кокса

Обозначение партии кокса	Массовая доля элементов в чугуне, %					Твердость, НВ
	C	Si	Mn	P	S	
1	2,89	1,74	0,61	1,43	0,07	241...255
2	2,90	1,92	0,70	1,23	0,07	229...241
3	2,98	1,30	0,45	1,40	0,07	255...269
4	3,12	1,90	0,62	1,12	0,08	229...241

Чугун, выплавленный с применением литейного кокса 3-й партии, содержит наименьшее количество кремния и марганца, однако обладает максимальной твердостью. Химический состав этого чугуна не согласуется с его твердостью, что может быть обусловлено различиями в структуре.

Графитные включения структуры чугуна, выплавленного с применением различных партий литейного кокса, оценивали в соответствии с требованиями ГОСТ 3443-87 «Отливки из чугуна с

различной формой графита. Методы определения структуры» при увеличении  $\times 100$ . Статистические данные были получены при исследовании 16-ти образцов серого чугуна (по четыре образца чугуна соответственно для каждой партии литейного кокса) по десяти изображениям каждого микрошлифа. Результаты статистического анализа оценки характеристик графитных включений приведены в табл. 8, 9.

Таблица 8

Размеры и количество включений графита в структуре чугуна\*

Партия кокса	Размеры включений, мкм	Количество включений, %
1	ПГд45 (преобладает), ПГд90	ПГ6, ПГ10 (преобладает)
2	ПГд45, ПГд90	ПГ10 (преобладает), ПГ12
3	ПГд45	ПГ6 (преобладает), ПГ10
4	ПГд90	ПГ12 (преобладает), ПГ10

\* Условные обозначения в таблице соответствуют ГОСТ 3443-87: ПГд – обозначение размера и цифровое значение средней длины включений пластинчатого графита (мкм); ПГ – пластинчатый графит и цифровое значение средней площади (%), занятой графитом на микрошлифе.

Таблица 9

Результаты количественного анализа включений графита

Партия литейного кокса	Число колоний*	Удельный вес ядер в колониях $W_{як}$ , %	Содержание графита $\Gamma$ , %
1	13	17,6...23,5	7,1...10,3
2	13	16,8...19,7	9,5...12,1
3	12	24,9...26,7	6,7...8,9
4	15	12,6...19,3	10,9...13,2

\* Округлено до целого среднее арифметическое число колоний по 10-ти изображениям для каждого образца.

Результаты оценки формы и размеров включений графита в образцах чугуна свидетельствуют о том, что для всех образцов характерно наличие завихренного пластинчатого графита (ПГф2) небольшой длины от 45 до 90 мкм, который распределен колониями (ПГр3). Наибольшее количество включений графита наибольшей длины содержит чугун, выплавленный также на 4-й партии литейного кокса, для которого характерна пониженная зольность (наибольшее содержание углерода) (табл. 10). Металлическая основа всех

образцов чугунов характеризуется одинаковыми параметрами цементита (Ц 2, Цп 2000) и различными формами перлита. Образцы чугуна, плавка которого осуществлялась на 3-й и 4-й партиях кокса, имеют наибольшие различия по содержанию пластинчатого перлита: 96 и 92 % соответственно. Это указывает на то, что высокое содержание углерода в литейном коксе (4-я партия) способствует формированию большего числа колоний с большим содержанием графита (таблица 9). Фосфидная эвтектика (ФЭ) во всех образцах чугуна имеет одинаковое строение

(ФЭЗ) и занимает одну и ту же площадь микрошлифа (ФЭп2000). Параметры фосфидной эвтектики соотносятся с содержанием фосфора в чугуне. В чугуне, выплавленном на 4-й партии кокса, массовая доля фосфора имеет наименьшее значение, а в чугунах, выплавленных на 1-й и 2-й партиях кокса, – наибольшее. Соответственно фосфидная эвтектика представлена в виде разорванной сетки с наименьшим из представленных образцов значением среднего диаметра ячеек сетки для 4-й партии литейного кокса, а для 1-й и 2-й партий кокса – с наибольшим значением. Меньшее содержание фосфора в чугуне, содержащем большее количество углерода,

согласуется с повышенным содержанием углерода в литейном коксе.

Таким образом, анализ структуры чугуна, полученного при плавке с использованием в шихте различных партий литейного кокса, позволил установить влияние не только на химический состав чугуна, но и на его структуру таких свойств литейного кокса, как содержание золы, серы, влажность. Это влияние объясняется тем, что сумма значений этих показателей определяет долю углерода в литейном коксе, участвующего в формировании графитных включений в чугуне.

Таблица 10

Значения параметров структурных составляющих серого чугуна в зависимости от партии литейного кокса

Параметры структурных составляющих серого чугуна*	Обозначение партии литейного кокса			
	1	2	3	4
Форма ПГ	ПГф2	ПГф2	ПГф2	ПГф2
Среднее значение размера ПГ, мкм	ПГд 55	ПГд 65	ПГд 45	ПГд 90
Среднее количество ПГ, %	ПГ 9	ПГ 11	ПГ 7	ПГ 12
Среднее число колоний ПГ	13	13	12	15
Средний удельный вес ядер в колониях, %	20,9	17,6	26,6	15,3
Площадь перлита, %	П94	П93	П96	П92
Средняя дисперсность перлита**	ПД 0,8	ПД 0,5	ПД 1,0	ПД 0,6
Распределение по образцам (ФЭ)***	ФЭр3 (100%)	ФЭр2 (50%) ФЭр3 (50%)	ФЭр2 (25%) ФЭр3 (75%)	ФЭр2 (75%) ФЭр3 (25%)
Средний диаметр ячеек сетки (ФЭ), мкм	ФЭд 650	ФЭд 590	ФЭд 650	ФЭд 530

\* Условные обозначения в соответствии с ГОСТ 3443-87: ПГ – графит пластинчатый; ПГф – форма включений; ПГд – обозначение размера и цифровое значение средней длины включений пластинчатого графита (мкм); ПГ – пластинчатый графит и цифровое значение средней площади (%), занятой графитом на микрошлифе; П – перлит и цифровое значение средней площади (%), занятой перлитом на микрошлифе; ПД – дисперсность перлита и цифровое значение среднего расстояния между пластинами цементита (мкм); ФЭр – распределение фосфидной эвтектики; ФЭд – диаметр ячеек сетки фосфидной эвтектики и цифровое значение среднего диаметра ячеек сетки (мкм)

\*\* увеличение  $\times 500$ .

\*\*\* увеличение  $\times 50$ .

### Список литературы

1. Грачев В.А., Черный А.А. Современные методы плавки чугуна. – Саратов: Приволжское книжное издательство, 1973. – 342 с.
2. Леви М.А., Мариенбах Л. М Основы теории металлургических процессов и технология плавки литейных сплавов. – М.: Машиностроение, 1970. – 496 с.
3. Сухарчук Ю.С., Юдкин А.К. Плавка чугуна в вагранках: учебник для профессионального обучения рабочих на производстве. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1989. – 176 с.

4. Липницкий, А.М. Плавка чугуна и сплавов цветных металлов. – Л.: Машиностроение, 1973. – 192 с.

5. Воздвиженский В.М., Грачев В.А., Спасский В.В. Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении: учеб. пособие для машиностроительных вузов по специальности «Машины и технология литейного производства». – М.: Машиностроение, 1984. – 432 с.

6. Долотов Г.П., Кондаков, Е.А. Печи и сушила литейного производства: учебник для металлургических техникумов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1990. – 304 с.



7. Metallurgia чугуна / Е.Ф. Вегман, Б.Н. Жеребин, А.Н. Поквиснев, Ю.С. Юсфин. – М.: Metallurgia, 1978. – 480 с.
8. Развитие теории и практики металлургических технологий. Том. 1. Теория и практика интенсификации технологического процесса в шахтных печах малого диаметра: монография / И.Ф. Селянин, А.В. Феоктистов, С.А. Бедарев. – М.:Теплотехник, 2010. – 379 с.
9. Габерцеттель А.И., Коростиленко П.А. Плавка и разливка чугуна. - 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Машиностроение, 1980. – 104 с. – (Б-чка литейщика).
10. Исследование влияния химического состава на усадку и жидкотекучесть чугуна, применяемого для изготовления массивных отливок втулок судовых дизелей большой мощности / И. К. Кульбовский, С. В. Карелин, Е. В. Попов, Д. А. Илюшкин, Д. А. Туркин // Литейщик России. – 2008. – № 3. – С. 19-23.
11. Термодинамические свойства расплавов системы железо-марганец-фосфор / А. И. Зайцев, Ж.В. Доброхотова, А.Д. Литвина, Б.М. Могутнов // Неорганические материалы. – 1995. – Т. 31. – № 9. – С. 1164-1173.
12. Бельтюков А. Л., Ладынов В. И. Вязкость расплавов системы Fe-P в области 5-25 ат. % P / Расплавы. – 2009. – № 4. – С. 27-33.
13. Вязкость расплавов железо-бор и железо-фосфор / О. И. Островский, В. М. Вьюнов, В.А. Григорян // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56. – № 1. – С. 23-26.
14. Популях, Л. А. Исследование поведения фосфора в доменной печи с целью получения чугунов с пониженным содержанием примесных элементов: дис. канд. техн. наук: 05.16.02 / Популях Лариса Алексеевна. – М., 2009. – 145 с.
15. Никитин В. И., Никитин К. В. Наследственность в литых сплавах. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 2005. – 476 с.
16. Писаренко Л. В., Лукашевич С. Ф. О наследственности чугунов // Литье и металлургия. - 2002. – № 2. – С. 55-57.
17. Никитин В. И. К истории развития проблемы наследственности в сплавах // Литейное производство. – 2000. – № 5. – С. 20-22.
18. Образование центров кристаллизации графита в расплаве промышленного чугуна / И.К. Кульбовский, А.Н. Поддубный, Р.А. Богданов // Литейное производство. – 2008. – № 6. – С. 11-14.
19. Закирничная М. М. Образование фуллеренов в углеродистых сталях и чугунах при кристаллизации и термических воздействиях: дис. д-ра техн. наук: 05.02.01 / Закирничная Марина Михайловна. – Уфа, 2001. – 244 с.

#### Сведения об авторах

**Иванова Валерия Анатольевна** - заведующая кафедрой технологии материалов, стандартизации и метрологии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет», кандидат технических наук, доцент, Ярославль, Россия. E-mail: ivanova-waleriya@mail.ru

---

#### INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

---

#### QUALITY REQUIREMENTS FOR CUPOLA COKE, WHICH AFFECT THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF CAST IRON

**Ivanova Valeria Anatolyevna** - Head of the Department of Materials Technology, Standardization and Metrology, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Yaroslavl State Technical University", Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Yaroslavl, Russia. E-mail: ivanova-waleriya@mail.ru

**Abstract.** Research was conducted to identify the characteristics of cupola coke, which affect the properties of foundry-iron.

Cupola coke is the source of many of elements that inevitably make it into the products of smelting. Such elements include not only carbon and sulfur, but many others as well, such as silicon, manganese, phosphorus, calcium, etc. The following elements present a particular interest: silicon, which contributes to the graphitization of foundry-iron, of which the largest amount is in coke ash content, and phosphorus, which is a detrimental impurity for foundry-iron.

Experimental research has shown that with increasing instantaneous ash content, the amount of silicon in the foundry-iron increases. With an increase in the reactivity of coke, the silicon content in the liquid-alloy decreases, which is related to the consumption of coke silicon oxide for carbide formation. At the same time, approximately 50% of the total coke ash content's silicone dioxide is spent for the silicon reclamation through SiC and only about 30% through the gas phase of SiO.

It has been established that the reclamation of phosphorus to foundry-iron is possible with the usage of foundry-iron carbon, which leads to a decrease in its content in the metal. Cupola coke is one of the sources of phosphorus in the cupola smelting of iron, and the phosphorus content in the cupola coke is a characteristic that affects the phosphorus content in the foundry-iron produced.

Experimental research has shown that a high content of carbon in cupola coke contributes to the formation of a larger number of colonies with a high content of graphite. The parameters of the phosphide eutectic are correlated with the phosphorus content



*in the foundry-iron. Accordingly, the average diameter of the cells of the phosphide eutectic mesh is the smallest for foundry-iron smelted in a batch of cupola coke with lower instantaneous ash content. A lower phosphorus content in foundry-iron, which has a higher content of carbon, is consistent with an increased carbon content in the cupola coke.*

**Keywords:** *cupola coke, foundry-iron, instantaneous ash content, phosphorous content, cast iron structure*

---

Ссылка на статью:

Иванова В.А. Требования к качеству литейного кокса, влияющие на структуру и свойства чугуна// Теория и технология металлургического производства. 2018. №4(27). С. 12-20.

Ivanova V.A. Quality requirements for cupola coke, which affect the structure and properties of foundry-iron. *Teoria i tehnologija metallurgiceskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2018, vol. 27, no. 4, pp.12-20.

# ОБРАБОТКА МЕТАЛЛОВ ДАВЛЕНИЕМ

УДК 621.77.014

Полякова М. А., Ефимова Ю. Ю., Гулин А. Е., Пивоварова К. Г.

## РЕГУЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОЙ ПОВОЛОКИ ПЕРЛИТНОГО КЛАССА С УЧЕТОМ ОСОБЕННОСТЕЙ ИЗМЕНЕНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ

*Аннотация.* В статье представлен метод непрерывной комбинированной деформационной обработки проволоки. Приведена схема лабораторной установки для осуществления данного метода. Уникальность разработанной конструкции является объединение в одной линии двух волок и четырехрокового устройства, что позволяет комбинировать различные виды пластической деформации волочением с изгибом и кручением. В качестве объекта исследования была выбрана высокоуглеродистая проволока из стали марки 70. Проведены эксперименты по исследованию особенностей формирования микроструктуры проволоки с применением метода комбинированной деформационной обработки. Для определения особенностей микроструктуры высокоуглеродистой проволоки после различных видов комбинированной деформационной обработки использован метод растровой электронной микроскопии. Механические свойства проволоки после различных видов деформационной обработки определяли в ходе испытаний на растяжение. Показано, что изменение микроструктуры высокоуглеродистой проволоки приводит к изменению ее прочностных свойств. Комбинирование деформации волочением с кручением и изгибом обеспечивает сочетание в высокоуглеродистой проволоке одного диаметра высокой прочности и пластичности, что характерно для металлов с ультрамелкозернистой структурой. Полученные результаты исследований позволяют судить о перспективности выбранного направления по совмещению различных методов деформационной обработки для получения высокоуглеродистой проволоки перлитного класса с требуемым уровнем механических свойств.

**Ключевые слова:** высокоуглеродистая проволока, комбинированная деформационная обработка, перлит, микроструктура, механические свойства

### Введение

Углеродистые стали со структурой перлита находят широкое применение в различных отраслях промышленности - машиностроении, строительстве, на железнодорожном транспорте, при производстве труб, в автомобилестроении. В настоящее время повышение эксплуатационных свойств изделий является одной из важнейших задач. Важно отметить, что возможности повышения физико-механических свойств сталей с перлитной структурой не реализованы в полной мере. Традиционные технологические способы упрочнения имеют известные ограничения.

Мировая тенденция к повышению комплекса требований к качеству, надежности и долговечности изделий предопределяют необходимость промышленного производства материалов нового поколения, обладающих повышенными эксплуатационными характеристиками. Стратегически важным направлением развития Российской Федерации является создание новых и совершенствование существующих материалов и технологий. В металлургии наиболее

перспективными представляются следующие основные инновационные процессы обработки материалов:

- специальные (в том числе комбинированные) процессы интенсивной пластической деформации объемных заготовок из металлов и сплавов в сочетании с термической обработкой (при необходимости);

- высокоэнергетические воздействия различной физической природы (взрыв, вибрация, импульсный ток, высокочастотные колебания, ультразвук, электрический разряд, электростатическое поле, воздействие дискретной средой и т.д.), применяемые как отдельно, так и в комбинации с традиционными или инновационными схемами обработки объемных заготовок из металлов и сплавов;

- модифицирование и легирование расплава с целенаправленным формированием требуемой структуры на стадии кристаллизации.

Создание сложных высоколегированных сталей в конечном итоге приводит к существенному удорожанию продукции, которое не всегда оправданно. Поэтому в последнее время все большее внимание направлено на получение и исследование наноструктурных состояний в недорогих сплавах, которые позволяют значительно расширить класс

конструкционных материалов благодаря созданию повышенных прочностных свойств в них. Данные материалы обладают уникальными механическими свойствами: прочностные характеристики возрастают в 1,5-2 раза относительно их крупнокристаллических аналогов [1, 2].

В разработках последних лет доказано, что основной тенденцией развития технологий в металлургической и метизной отраслях является внедрение комбинированных и совмещенных процессов. Преимущества таких технологий заключаются не столько в сокращении количества технологических операций, сколько, в возможности получения продукции с новым комплексом свойств [3, 4]. Для разработки комбинированных и совмещенных процессов производства проволоки в качестве базовой операции традиционно выбирается операция волочения, что обеспечивает непрерывность процесса и получение длиномерного готового продукта [5]. Достоинством использования комбинированных и совмещенных процессов при производстве проволоки является возможность формирования в ней ультрамелкозернистой структуры [6, 7]. Это также свидетельствует о перспективности разработки и внедрении в производство комбинированных и совмещенных процессов производства проволоки.

Механическое поведение металлических материалов находится в тесной взаимосвязи с их структурным состоянием [8 - 10]. Структуры, сформированные методами ИПД, оказывают значительное, а иногда и коренное влияние

на деформационное поведение и механические свойства металлов и сплавов, что позволяет считать их весьма перспективным методом управления структурой и свойствами.

Целью данной работы является исследование взаимосвязи механических свойств с особенностями перлитной структуры высокоуглеродистой проволоки после различных видов деформационной обработки.

### Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования была выбрана высокоуглеродистая проволока из стали марки 70. Химический состав проволоки в исходном состоянии представлен в табл. 1.

Проведена серия экспериментов с использованием лабораторной установки (см. рис. 1), позволяющей реализовать на проволоке различные сочетания видов деформационной обработки: растяжение и сжатия волочением при прохождении проволокой через волоки, знакопеременный изгиб и кручение при прохождении проволоки через четырехроликное устройство [11 - 13]. Устройство монтируется на волочильный стан однократного волочения. Проволока заправляется через волоки и четырехроликное устройство, натяжение проволоки обеспечивается намоточным барабаном волочильного стана. Четырехроликное устройство имеет независимый привод, что позволяет в широких пределах изменять скорость кручения.

Таблица 1

Химический состав (%) высокоуглеродистой стали марки 70

Марка стали	C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu
70	0,71	0,25	0,59	0,15	0,022	до 0,018	0,14	0,12

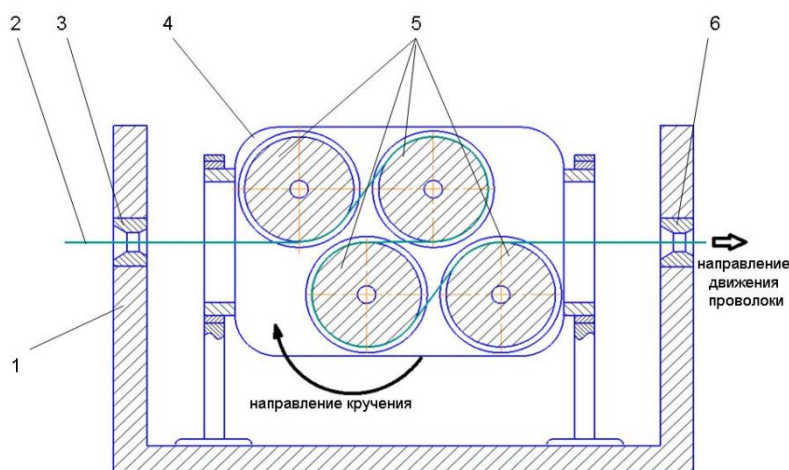


Рис. 1 Принципиальная схема комбинированной пластической деформации проволоки волочением с кручением и изгибом: 1 – корпус; 2 – проволока; 3 – первая волока; 4 – четырехроликный блок; 5 – ролики; 6 – вторая волока

Таблица 2

Режимы экспериментальной деформационной обработки высокоуглеродистой проволоки из стали марки 70

Образец	Деформация кручением	Диаметр d, мм	Величины обжатий в волокнах, %
Исходное состояние	0	3,05	$\varepsilon_1 = 0$ ; $\varepsilon_2 = 0$
1	30 об/мин	2,9	$\varepsilon_1 = 0$ ; $\varepsilon_2 = 12,7$
2	75 об/мин	2,9	$\varepsilon_1 = 0$ ; $\varepsilon_2 = 12,7$
3	30 об/мин	2,75	$\varepsilon_1 = 0$ ; $\varepsilon_2 = 18,7$
4	75 об/мин	2,75	$\varepsilon_1 = 0$ ; $\varepsilon_2 = 18,7$

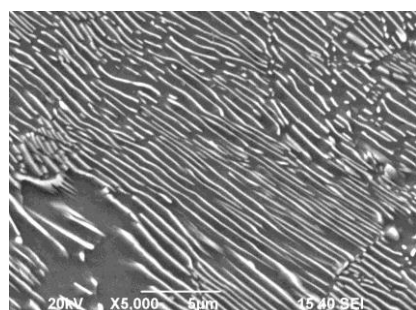
В табл. 2 приведены принятые для исследования режимы деформационной обработки.

Исследование микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе японской фирмы «JEOL». Для исследования микроструктуры из образцов изготавливали шлифы (продольное сечение) с использованием запрессовки в акриловую смолу «Clarofast». Для выявления микроструктуры шлифы подвергли химическому травлению в 4%-ном растворе азотной кислоты в этиловом спирте методом погружения

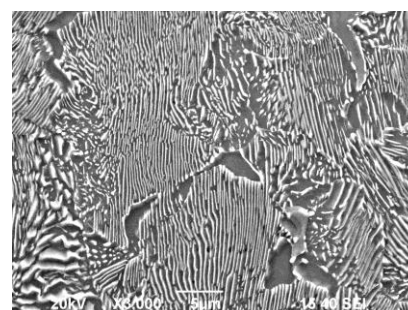
полированной поверхности в ванну с реактивом. Механические свойства проволоки исследовали по ГОСТ Р 8.748-2011(ИСО 14577-1:2002).

**Результаты и их обсуждение**

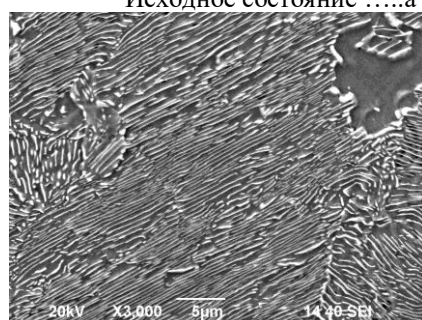
На рис. 2 представлена микроструктура проволоки (на поверхности и в центре) после различных видов деформационной обработки.



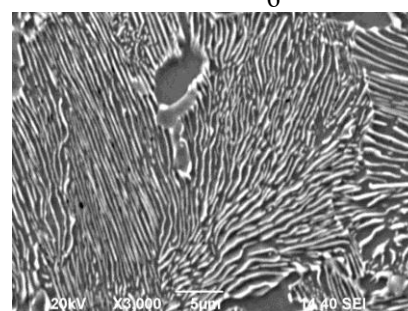
Исходное состояние .....а



б



Режим 1 в



г



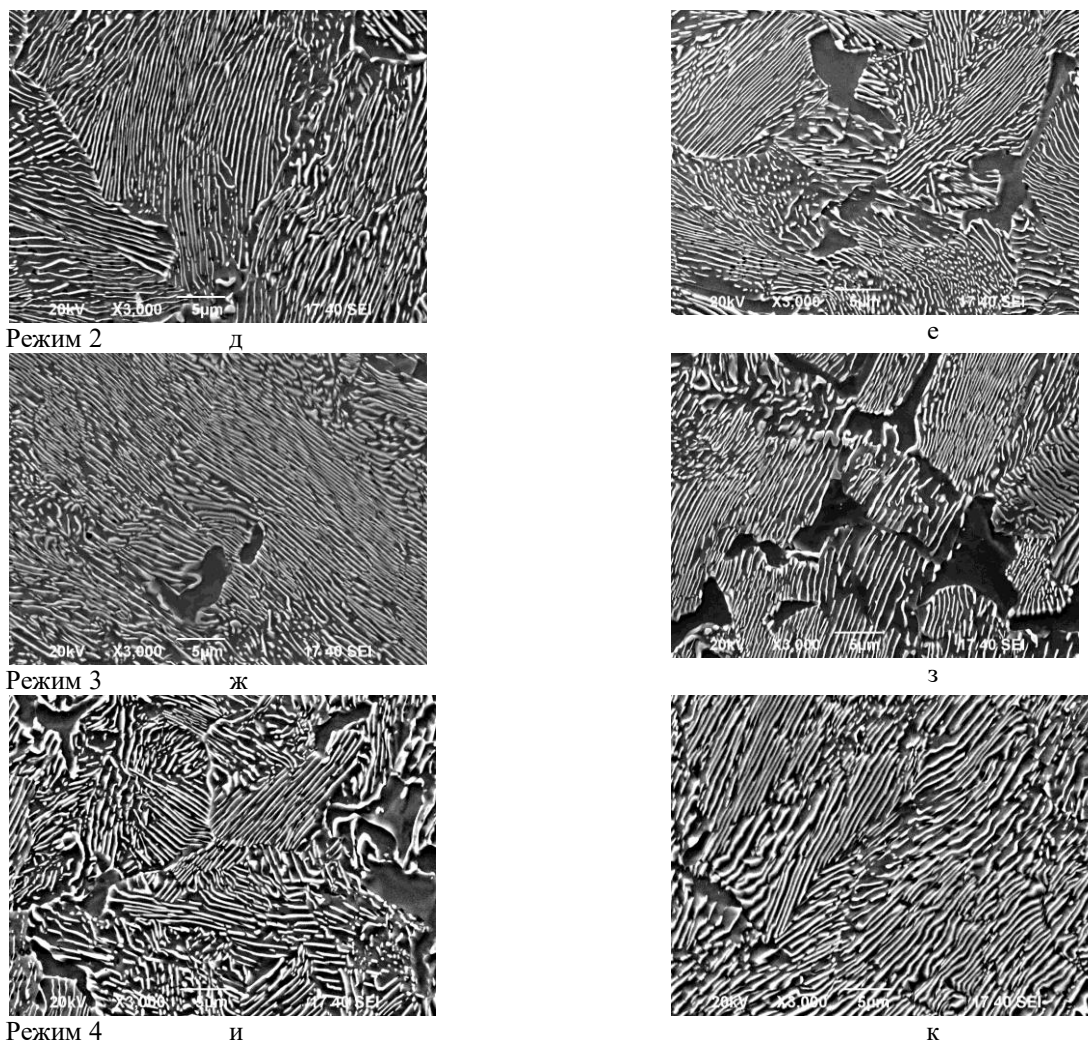


Рис. 2 Изменение микроструктуры проволоки диаметром 3,05 мм из высокоуглеродистой стали 70 в исходном состоянии и при различных видах деформационной обработки (режимы 1 – 4 представлены в табл. 2):

а, в, д, ж, и – поверхность; б, г, е, з, к – центр

В исходном состоянии (после волочения) исследуемая сталь имеет ферритно-перлитную структуру, типичную для стали марки 70. Феррит расположен по границам перлитных зерен. Количество феррита не превышает 5%, что свидетельствует о низких пластических свойствах исследуемой проволоки. Содержание феррита оказывает влияние на процесс формирования структуры при деформации. Наложение деформации кручения приводит к изгибу и разрушению цементитных пластин, наблюдается процесс дробления перлитных колоний. Результаты механических испытаний проволоки с УМЗ структурой после метода непрерывного деформационного наноструктурирования на прочность представлены на рис. 3.

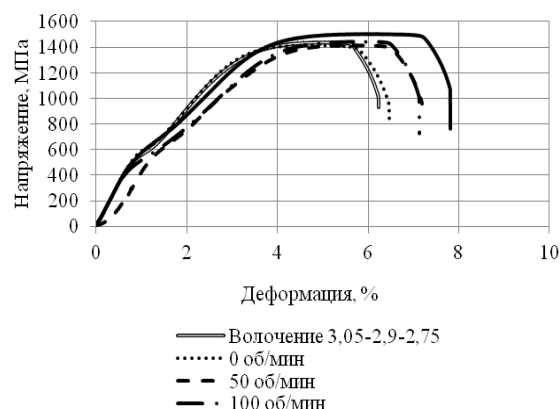


Рис. 3 Диаграммы растяжения лабораторных образцов, полученных традиционным волочением по маршруту 3,05 → 2,90 → 2,75 и при комбинировании волочения со

знакопеременным изгибом и кручением

Из рис. 3 следует, что прочностные показатели проволоки из стали марки 70 после комбинированной деформационной обработки волочением со знакопеременным изгибом и кручением увеличились по сравнению с исходным состоянием без обработки ( $\sigma_b = 820$  МПа) примерно в 2 раза. Это свидетельствует о том, что комбинирование различных видов пластической деформации обеспечивает высокие прочностные свойства высокоуглеродистой проволоки при незначительном уменьшении ее пластичности.

#### Выводы

1. Для реализации комбинированной деформационной обработки проволоки разработана лабораторная установка, состоящая из двух последовательно расположенных волок и четырехроликового устройства между ними, позволяющего осуществлять деформацию изгибом и кручением.

2. Показаны характерные особенности

#### Список литературы

1. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. - 398 с.

2. Инновационный потенциал новых технологий производства метизных изделий из наноструктурных сталей / Чукин М.В., Копцева Н.В., Барышников М.П., Ефимова Ю.Ю., Носов А.Д., Носков Е.П., Коломиец Б.А // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. - 2009. - № 2 (26). - С. 64-69.

3. Сидельников С.Б., Довженко Н.Н., Загиров Н.Н. Комбинированные и совмещенные методы обработки цветных металлов и сплавов. - М.: МАКС Пресс, 2005. - 344 с.

4. Харитонов В.А., Таранин И.В. Повышение деформируемости проволоки на основе применения модульных и комбинированных способов деформации// Черная металлургия. - 2016. - №11(1403). - С. 70-78.

5. Харитонов В.А., Таранин И.В. Сравнительный анализ эффективности совмещенных способов обработки металлов давлением при производстве проволоки// Сталь. - 2015. - №1. - С. 61-64.

6. Состояние и перспективы применения деформационных методов измельчения структуры объемных материалов / Чукин М.В., Емалеева Д.Г., Полякова М.А., Гулин А.Е.// Металлург. - 2016. - № 3. - С. 73-79.

7. Принципы проектирования непрерывного способа получения стальной проволоки с ультрамелкозернистой структурой / Корчунов А.Г., Чукин М.В., Полякова М.А., Емалеева Д.Г.// Вестник

изменения микроструктуры высокоуглеродистой проволоки из стали марки 70 при изменении режимов комбинирования различных видов пластической деформации: растяжение и сжатие при волочении с изгибом и кручением.

3. Установлено, что комбинирование волочения с кручением и изгибом позволяет регулировать соотношение прочностных и пластических свойств в высокоуглеродистой проволоке из стали марки 70 за счет изменения соотношения величины обжатия в волоках и скорости кручения.

4. Дальнейшее направление исследований связано с установлением количественных закономерностей между параметрами микроструктуры высокоуглеродистой проволоки и режимами комбинированной деформационной обработки.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ДНТ в рамках научного проекта №18-58-45008 ИНД\_а.*

Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. - 2011. - № 1. - С. 43 – 46.

8. Исследование эволюции структур наносталей 20 и 45 при критических степенях пластической деформации / Чукин М.В., Валиев Р.З., Рааб Г.И., Копцева Н.В., Ефимова Ю.Ю.// Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. - 2007. - № 4 (20). - С. 89-93.

9. Влияние предварительной термической обработки на структуру и свойства углеродистых конструкционных сталей 20 и 45, наноструктурированных методом равноканального углового прессования / Копцева Н.В., Ефимова Ю.Ю., Чукин М.В., Полякова М.А.// Черные металлы. – 2010, июль. - С. 14-19.

10. Особенности влияния комбинирования различных видов пластической деформации на измельчение микроструктуры и механические свойства углеродистой проволоки / Чукин М.В., Полякова М.А., Пивоварова К.Г., Ефимова Ю.Ю., Гулин А.Е.// Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. - 2018. - Т. 61. - № 7. - С. 572-578.

11. Пат. 2467816 RU, МПК В21С 1/04, В21С 1/00. Способ получения ультрамелкозернистых полуфабрикатов волочением с кручением/ Чукин М.В., Полякова М.А., Голубчик Э.М., Рудаков В.П., Носков С.Е., Гулин А.Е. Заявл. 28.02.2011. Опубл. 27.11.2012. Бюл. № 33.

12. Разработка концепции совмещения процессов пластического деформирования для формирования ультрамелкозернистой структуры в длинномерных изделиях / Чукин М.В., Полякова М.А.,



Емалеева Д.Г., Пивоварова К.Г., Гулин А.Е.// Современные проблемы горно-металлургического комплекса. Наука и производство: материалы Двенадцатой Всероссийской научно-практической конференции. - Старый Оскол, 2015. - Т. I. - С. 170 - 177.

13. Возможности совмещения различных схем пластической деформации для получения

углеродистой проволоки с заданным уровнем механических свойств /Чукин М.В., Полякова М.А., Пивоварова К.Г., Гулин А.Е., Емалеева Д.Г.// Многофункциональные конструкционные материалы нового поколения: сборник статей/ под общ. ред. В.Е. Громова. - Новокузнецк: Изд. центр СибГИУ, 2015. - С. 174 – 182.

#### Сведения об авторах

**Полякова Марина Андреевна** - д.т.н. профессор ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: m.polyakova@magtu.ru

**Ефимова Юлия Юрьевна** – к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: yu.efimova@magtu.ru

**Гулин Александр Евгеньевич** – к.т.н., доцент, ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: a.gulin@magtu.ru

**Пивоварова Ксения Григорьевна** – к.т.н., доцент ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия. E-mail: k.pivovarova@magtu.ru

---

#### INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

---

#### CONTROL OF MECHANICAL PROPERTIES OF PEARLITIC HIGH CARBON STEEL WIRE BASED ON THE PECULIARITIES OF MICROSTRUCTURE CHANGES

**Polyakova Marina Andreevna** - D. Sc. (Engineering) Professor Nosov Magnitogorsk State Technical University, Associate Professor Magnitogorsk, Russian Federation. E-mail: m.polyakova@magtu.ru

**Efimova Yulia Yuryevna** - PhD (Engineering), Associate Professor Nosov Magnitogorsk State Technical University, Associate Professor. E-mail: yu.efimova@magtu.ru

**Gulin Alexandr Evgenyevich** - PhD (Engineering), Associate Professor Nosov Magnitogorsk State Technical University. E-mail: a.gulin@magtu.ru

**Pivovarova Kseniya Grigoryevna** - PhD (Engineering), Associate Professor Nosov Magnitogorsk State Technical University, Associate Professor. E-mail: k.pivovarova@magtu.ru

***Abstract.** Method of wire continuous combined deformational processing is described in the paper. The scheme of the laboratory setup is represented. The novelty of this design is that two drawing dies and four-rolls system are arranged in one line which makes it possible to combine different kinds of plastic deformation by drawing with bending and torsion. High carbon steel wire 0.7 % C was chosen for investigation. Experiments were carried out for investigation of peculiarities in wire microstructure changes after combined deformational processing. Scanning electron microscopy was used to study of wire microstructure specific features after combined deformational processing. Wire mechanical properties after different kinds of deformational processing were obtained by tensile test. It was shown that changes of high carbon steel wire microstructure lead to variation of its strength properties. Combined deformational processing by drawing with bending and torsion ensure both high strength and ductile properties in wire of the same diameter. It is typical to metals with ultrafine grain structure. The obtained results of the investigation allow to conclude about the perspectiveness of chosen direction in combination of different kinds of deformational processing for obtaining pearlitic high carbon steel wire with desired level of mechanical properties.*

***Keywords:** High carbon steel wire, combined deformational processing, pearlite, microstructure, mechanical*

---

Ссылка на статью:

Полякова М. А., Ефимова Ю. Ю., Гулин А. Е., Пивоварова К. Г. Регулирование механических свойств высокоуглеродистой проволоки перлитного класса с учетом особенностей изменения микроструктуры // Теория и технология металлургического производства. 2018.

*properties*

---

№4(27). С. 21-26.

Polyakova M. A., Efimova Yu. Yu., Gulin A. E., Pivovarova K. G. Control of mechanical properties of pearlitic high carbon steel wire based on the peculiarities of microstructure changes. *Teoria i tehnologia metallurgiceskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2018, vol. 27, no. 4, pp. 21-26.

# МЕТАЛЛУРГИЯ ЧЕРНЫХ, ЦВЕТНЫХ И РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

УДК 662.74:662.765

Петухов В.Н., Яковлев С.В., Насырова К.Р

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОТАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ РЕАГЕНТОВ-СОБИРАТЕЛЕЙ ПРИ ФЛОТАЦИИ УГЛЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ МИНЕРАЛИЗАЦИЕЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ

**Аннотация:** В работе проведены исследования флотационной активности собирателей различного химического состава и строения при флотации углей с различной минерализацией органической массы. Установлена высокая эффективность процесса флотации при использовании в качестве реагента-собирателя технического продукта нефтепереработки «Нефрас -150/330». Высокая флотационная активность реагента «Нефрас-150/330» объясняется наличием в групповом химическом составе реагента в преобладающем количестве ароматических углеводородов. Применение «Нефрас-150/330» позволяет повысить извлечение горючей массы в концентрат на 3,1-7,6% по сравнению с использованием других реагентов-собирателей. Установлено, что использование реагента - собирателя «Нефрас-150/330» позволяет повысить зольность отходов флотации на 5,4-9,0% в зависимости от минерализации органической массы углей, поступающих на обогащение.

**Ключевые слова:** коксующийся уголь, флотационная активность, реагенты-собиратели, селективность, зольность концентрата, извлечение горючей массы.

В последние годы возрастает добыча и использование в промышленности коксующихся углей с повышенной минерализацией органической массы, флотиримость которых при применении традиционных реагентных режимов недостаточно высокая [1,2]. Состояние топливно-энергетического комплекса России во многом зависит от применения современных технологий добычи и переработки угля и эффективности использования добываемого сырья, в частности мелких фракций с применением флотационного обогащения. Это обуславливает необходимость поиска и внедрения на углеобогатительных фабриках новых, более эффективных флотореагентов для флотации углей.

Флотация - сложный процесс, являющийся совокупностью физических, химических и физико-химических явлений. В ряде исследовательских работ установлено, что флотационная активность технических продуктов нефтехимии и нефтепереработки при флотации коксующихся углей определяется групповым химическим составом и структурными особенностями химических соединений, входящих в реагенты собиратели [3-6]. Поиск новых реагентов для флотации углей различной степени метаморфизма, имеющих различную минерализацию органической массы, и разработка технологических параметров процесса флотации являются актуальной задачей.

В работе проводились исследования флотации угольной мелочи класса менее 0,5 мм, поступающей на обогащение в условиях ЦОФ «Беловская» и

технологической марки «ОС» разреза «Томусинский» с зольностью 11,2-19,4%.

При флотации угольной мелочи были исследованы следующие реагенты:

- в качестве реагентов-собирателей были использованы технический продукт нефтепереработки – легкий газойль каталитического крекинга «ЛГКК», «Нефрас - 150/330» и легкий полимер-дистиллят («ЛПД»);

- в качестве реагента-вспенивателя использовались кубовые остатки бутиловых спиртов (КОБС).

Групповой химический состав исследованных реагентов приведен в табл. 1.

Исследованием установлено, что показатели флотации углей при использовании технических продуктов нефтехимии и нефтепереработки обусловлены не только расходом реагентов – собирателей, но также групповым химическим составом реагентов.

Наиболее высокая эффективность флотации углей установлена в случае использования в качестве реагента - собирателя технического продукта нефтепереработки «Нефрас -150/330». В случае применения реагента - собирателя «Нефрас-150/330» при флотации высокозольных углей ( $A^d=19,4\%$ ) выход концентрата составил 85,2% с зольностью 9,5% при извлечении горючей массы в концентрат в количестве 95,6% (табл. 2).

Групповой химический состав исследованных реагентов

Реагент	Групповой химический состав, %масс
Легкий газойль каталитического крекинга	ароматические углеводороды - не менее 41%
	непредельные углеводороды - не более 29%
	парафины и нафтены - не более 30%
Легкий полимер-дистиллят	непредельные углеводороды - не менее 60%, арены -5-10%
Нефрас -150/330	Смесь ароматических углеводородов C <sub>9</sub> -C <sub>15</sub> с температурой кипения 150-330 °С
КОБС	Смесь алифатических спиртов, эфиров, кетонов, альдегидов -C <sub>8</sub> и более

Применение в качестве реагента - собирателя «ЛПД» привело к снижению флотуемости угольной мелочи. Выход концентрата снизился на 2,8% с одновременным снижением зольности на 1,0%. Наиболее низкие показатели флотации получены в случае использования в качестве реагента - собирателя «ЛГКК». При равном расходе реагентов использование собирателя «ЛГКК» обусловило снижение выхода концентрата на 6,0% по сравнению с использованием «ЛПД» и на 8,8% по сравнению с применением «Нефрас-150/330».

Высокая флотационная активность действия реагента - собирателя «Нефрас-150/330» объясняется его групповым химическим составом. В групповой химический состав «Нефрас-150/330» в основном входят ароматические углеводороды с различной молекулярной массой. Эти химические соединения имеют π-электроны кратных углерод – углеродных связей, за счет которых ароматические углеводороды могут взаимодействовать с полярными центрами угольной поверхности по типу донорно-акцепторного взаимодействия. Наличие подобного взаимодействия приводит не только к более прочной адсорбции химических соединений на угольной поверхности, но и повышает величину адсорбции их на угле [7-12]. Хорошие показатели флотации установлены также при использовании технического продукта нефтехимии легкого полимердистиллята (ЛПД). Это объясняется наличием в групповом химическом составе «ЛПД» в преобладающем количестве непредельных углеводородов. Увеличение адсорбции алкенов и аренов способствует повышению гидрофобизации угольной поверхности, увеличению прочности комплекса частица-пузырек и повышению флотуемости угольных частиц [13].

Повышение гидрофобизации угольной поверхности в случае применения в качестве реагентов - собирателей технических продуктов нефтепереработки, содержащих в групповом

химическом составе ароматические и непредельные углеводороды, установлены нами с использованием метода беспенной флотации в монопузырьковом аппарате Халлимонта (табл. 3).

В случае флотации углей с пониженной зольностью прослеживаются закономерности изменения флотационной активности реагентов – собирателей, полученных в процессе флотации углей с повышенной зольностью. Так, например, при флотации углей с зольностью 15,25 применение в качестве реагента - собирателя «Нефрас-150/330» выход концентрата повышается на 4,0% по сравнению с применением реагента собирателя «ЛГКК». Зольность отходов повышается на 10,9%. При флотации углей с зольностью 11,2% использование реагента собирателя «Нефрас-150/330» также оказывает положительное влияние на снижение потерь органической массы углей с отходами флотации. При равном расходе реагентов - собирателей применение реагента «Нефрас-150/330» позволило повысить извлечение горючей массы в концентрат с 93,4 до 95,7%, а зольность отходов флотации повысилась на 10,0%. (см. табл.2). Однако следует указать, что чем ниже минерализация органической массы углей, тем меньше необходим расход реагентов - собирателей для получения высокого извлечения горючей массы углей в концентрат.

Повышение скорости флотации угля с использованием в качестве реагента-собирателя «Нефрас-150/330» объясняется также тем, что ароматические углеводороды за счет повышенной полярности по сравнению с алканами хорошо диспергируются в воде с образованием более тонкодисперсной эмульсии. Это обеспечивает повышенную вероятность образования комплекса частица-пузырек с высокой прочностью закрепления угольных частиц на пузырьках воздуха.

Таблица 2

Влияние группового химического состава реагентов – собирателей на эффективность флотации углей различной минерализации

Реагентный режим					Продукты флотации	Показатели флотации		
Соби-ратель	Вспени-ватель	Расход реагентов, кг/т				Выход γ, %	Золь-ность <sup>А<sup>d</sup></sup> , %	Ег.м, %
		Собира-теля	Вспени-вателя	Об-щий				
Нефрас	КОБС	1,380	0,100	1,480	концентрат	85,2	9,5	95,6
					отходы	14,8	75,8	
ЛПД	КОБС	1,400	0,100	1,520	концентрат	82,4	8,5	92,5
					отходы	17,6	70,4	
ЛГКК	КОБС	1,400	0,100	1,500	концентрат	76,4	7,2	88,0
					отходы	23,6	58,9	
					исходный	100,0	19,4	
ЛГКК	КОБС	1,190	0,07	1,260	концентрат	82,7	7,4	90,3
					отходы	17,3	52,5	
Нефрас	КОБС	1,200	0,07	1,270	концентрат	86,7	7,8	94,3
					отходы	13,3	63,4	
					исходный	100,0	15,2	
ЛГКК	КОБС	0,96	0,07	1,030	концентрат	88,0	5,7	93,4
					отходы	12,0	51,5	
Нефрас	КОБС	0,91	0,07	0,980	концентрат	90,3	5,9	95,7
					отходы	9,7	60,5	
					исходный	100,0	11,2	

Таблица 3

Исследование гидрофобизационной способности реагентов - собирателей в аппарате Халлимонда

Реагент– собиратель	Выход всплывшего продукта, %, при концентрации собирателя, воде, мг/мл		
	0,2	0,4	0,6
ЛГКК	23	36	48
ЛПД	34	51	65
Нефрас	43	67	75





### Заключение

Исследованием установлено, что наиболее высокой флотационной активностью обладают технические продукты нефтепереработки, содержащие в групповом химическом составе химические соединения, имеющие в молекуле  $\pi$ -электроны кратных углерод-углеродных связей, а именно ароматические и непредельные углеводороды. Применение в качестве реагента - собирателя «Нефрас-150/330» позволило, не зависимо от степени минерализации органической массы углей, поступающих на обогащение, повысить извлечение горючей массы углей в концентрат на 2,3-7,6% по сравнению с использованием в качестве реагента - собирателя технического продукта «ЛГКК». При этом установлено, что чем выше минерализация органической массы углей, тем большая разница наблюдается в эффективности использования реагентов «Нефрас-150/330» и «ЛГКК». Повышенная флотационная активность реагента - собирателя «Нефрас-150/330» объясняется повышенной адсорбцией реагента на угольной поверхности и ее более высокой гидрофобизацией, что обеспечивает увеличение извлечения горючей массы углей в концентрат и снижение потерь органической массы углей с отходами флотации.

### Список литературы

1. Кубак Д.А. Рациональное использование природных ресурсов путем разработки высокоэффективных реагентных режимов при флотации углей // Проблемы недропользования: материалы V Всероссийской молодежной научно-практической конференции 8-11 февраля 2011г. Екатеринбург, - 2011.
2. Петухов В.Н. Основы теории и практика применения флотационных реагентов при обогащении углей для коксования. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун – та им. Г.И. Носова, 2016. – 453с.
3. Петухов В.Н., Юнаш А.А. Разработка новых реагентных режимов флотации углей // Кокс и химия. - 1998. № 3. - С. 5-8.
4. Сирченко А.С., Петухов В.Н. Снижение загрязнения окружающей среды при флотации каменных углей путем разработки новых реагентных режимов // Проблемы повышения экологической безопасности производственно-технических комплексов промышленных регионов: сб. науч. трудов всеросс. конф. Магнитогорск: МГТУ, 2004. С. 135-138.
5. Петухов В.Н., Кубак Д.А., Семенов Д.Г. Исследование влияния группового химического состава комплексных реагентов на эффективность флотации углей // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. №4. 2013. С.
6. Петухов В.Н., Свечникова Н.Ю. (Осина Н.Ю.). Повышение эффективности процесса флотации угля с использованием нового реагента-собирателя // Материалы 64-й научно-технической конференции по итогам научно-исследовательских работ за 2004-2005 гг.: сб. докл. – Магнитогорск: ГОУ ВПО «МГТУ», 2006. – Т.1.- С.111-113.
7. Петухов В.Н., Свечникова Н.Ю. Исследование и разработка нового реагентного режима флотации углей на основе изучения термодинамических параметров адсорбции углеводородов на угольной поверхности // VI Конгресс обогатителей стран СНГ: материалы Конгресса. Т.1. - М.: Альтекс, 2007. - С.149-150.
8. 8.Разработка нового реагентного режима флотации углей на основе результатов изучения термодинамических параметров адсорбции углеводородов на угольной поверхности Петухов В.Н., Свечникова Н.Ю., Юнаш А.А., Саблин А.В. // Кокс и химия. - 2007. - №9. - С.6-9.
9. Петухов В. Н., Кубак Д. А. Разработка реагентного режима флотации угольных шламов на основе изучения флотационной активности чистых химических соединений // Сб. тезисов VIII Конгресса обогатителей стран СНГ. – 2011. – С.23-25.
10. Исследование и разработка нового реагентного режима флотации углей на основе термодинамических параметров адсорбции углеводородов на угольной поверхности /В.Н. Петухов, Н.Ю Осина, А.А. Юнаш, А.В. Саблин // Башкирский химический журнал.- 2007. –№3. –Т.14.- С.69-71.
11. Саблин А.В. Исследование флотуемости углей различной минерализации органической массы с использованием нового реагента-собирателя / Петухов В.Н., Саблин А.В., Лавриненко А.А., Юнаш А.А.// Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова, 2008. №2. с. 31 – 33.
12. Свечникова Н.Ю. Обоснование выбора собирателей из группы алкенов изомерного строения для интенсификации флотации угля: автореф. дис. канд. техн. наук. – М, 2008. – 21 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

**Яковлев Сергей Викторович** - студент Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. Магнитогорск, Россия.

**Насырова Ксения Рафиковна** - студент Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. Магнитогорск, Россия.

---

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

---

**RESEARCH OF FLOTATION ACTIVITY OF ABSORBENT REAGENTS IN FLOTATION OF COALS WITH DIFFERENT MINERALIZATION OF ORGANIC MASS**

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

**Abstract.** *The flotation activity of collectors of different chemical composition and structure during the flotation of coal with different mineralization of organic matter carried out. High efficiency of the flotation process, used as a reagent-collector of a technical product of oil refining "Nefras -150/330" is installed. The high flotation activity of the reagent Nefras-150/330 is due to the presence in the group chemical composition of the reagent in the predominant amount of aromatic hydrocarbons. The use of "Nefras-150/3302" allows to increase the extraction of combustible mass in the concentrate by 3.1-7.6% compared with the use of other collector reagents. It has been established that the use of the reagent - collector "Nefras-150/330" allows to increase the ash content of flotation waste by 5.4-9.0%, depending on the mineralization of the organic mass of coal supplied to enrichment.*

**Keywords:** *coking coal, flotation activity, collector reagents, selectivity, concentrate ash, extraction of combustible mass.*

---

Ссылка на статью:

Петухов В.Н., Яковлев С.В., Насырова К.Р. Исследование флотационной активности реагентов-собираателей при флотации углей с различной минерализацией органической массы // Теория и технология металлургического производства. 2018. №4(27). С. 27-31.  
Petukhov V.N., Yakovlev S.V., Nasyrova K.R. Research of flotation activity of absorbent reagents in flotation of coals with different mineralization of organic mass. *Teoria i tehnologiya metallurgiceskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2018, vol. 28, no. 4, pp.27-31.

УДК 669.1.022

Шаповалов А.Н.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕПЛА АГЛОСПЕКА ДЛЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ПОДОГРЕВА АГЛОМЕРАЦИОННОЙ ШИХТЫ

**Аннотация.** Представлены данные опытно-промышленного применения рекуперативного водонагревателя для подогрева воды, подаваемой в окомкователь в условиях агломерационной машины №1 АО «Уральская Сталь». Для подогрева воды в опытном водонагревателе используется тепло, излучаемое с поверхности спекаемой шихты. Изучена динамика температуры агломерационной шихты в процессе технологических этапов ее подготовки от окомкования до загрузки на паллеты в зависимости от изменения температуры воды, подаваемой для увлажнения в процессе окомкования.

Установлено, что для условий работы агломерационной машины №1 АО «Уральская Сталь» повышение температуры воды, подаваемой в окомкователь для увлажнения, на каждые 10 °С способствует росту температуры аглошхты, загружаемой на паллеты, на 1,5-1,6 °С.

Для стабильного получения аглошхты с температурой более 55 °С в условиях агломерационного цеха АО «Уральская Сталь» необходимо использовать воду, подаваемую в окомкователь для увлажнения, с температурой не менее 85 °С. Для реализации предлагаемой технологии необходимо оснастить агломашину водонагревательными рекуперативными теплообменниками, устанавливаемыми над аглоспеком за зажигательным горном и использующими тепло, излучаемое с поверхности спека.

**Ключевые слова:** окомкование, агломерационная шихта, температура агломерационной шихты, аглоспек, водонагреватель.

Известно, что температура агломерационной шихты во многом определяет её поведение в процессе спекания и оказывает существенное влияние на результаты аглопроцесса [1-5]. Спекание шихты с температурой выше «точки росы» происходит без образования зоны переувлажнения, что определяет высокую газопроницаемость слоя и производительность процесса, а также улучшает тепловые условия в спекаемом слое и качество агломерата. Поэтому подогрев аглошхты перед её загрузкой на спекательные является одним из обязательных элементов современной технологии производства агломерата.

Подогрев шихты на аглофабриках осуществляется подачей горячего возврата в шихту, подогревом продуктами сгорания газов (природного, доменного и пр.) или паром, подаваемых в окомкователь, а также использованием свежесожженной извести [1-5].

В агломерационном цехе АО «Уральская Сталь» подогрев аглошхты осуществляется горячим возвратом, отсеиваемым на стадии грохочения агломерата перед чашевым охладителем. Возврат с температурой до 400 °С подается в аглошхту на стадии смешивания. Дополнительным источником тепла является физическое и химическое тепло свежесожженной извести, подаваемой в аглошхту с расходом до 30 кг/т с целью улучшения окомкования. В итоге, температура шихты при загрузке на агломерационную машину составляет 52-61 °С летом и 41-52 °С в зимний период (при среднем значении

47 °С). Последнее, при ограниченной мощности эксгаустеров и низкой газоплотности вакуумной системы, вынуждает в зимний период ограничивать высоту спекаемого слоя (до 250 мм) и долю тонкозернистых концентратов в шихте (до 60 %), что неблагоприятно сказывается как на производительности аглоцеха, так и на качестве агломерата [6-8]. Поэтому организация дополнительного подогрева агломерационной шихты является резервом для повышения технико-экономических показателей агломерационного производства АО «Уральская Сталь» в существующих условиях, особенно в зимний период. Это позволит не только улучшить показатели работы по сезонам, но и обеспечить возможность увеличения высоты спекаемого слоя или доли тонкозернистых концентратов в аглошхте.

По действующей в АО «Уральская Сталь» технологии в процессе окомкования агломерационной шихты осуществляют ее увлажнение с 3,5-4,5 % (после смешивания) до 7,0-8,5 % технической водой, температура которой изменяется от 5 °С зимой до 25-30 °С в летний период. При производительности окомкователя 150 т/ч расход воды на увлажнение шихты составляет до 6 т/ч или 40 л/т. Поэтому вода, имеющая достаточно высокую теплоемкость – 4,187 кДж/(кг·К), потенциально является источником тепла для нагрева аглошхты. Расчет теплового баланса аглошхты в процессе ее подготовки, выполненный при расходе воды в окомкователь 40 л/т, показал, что для стабильного подогрева аглошхты в окомкователе до 55 °С необходимо использовать воду с температурой не ниже 85 °С

(кроме горячего возврата и извести с расходом 30 кг/т). При этом увеличение температуры воды, подаваемой в окомкователь для увлажнения шихты, на каждые 10 °С обеспечивает повышение температуры агломерационной шихты на 1,5-2,0 °С. То есть для работы агломерационного цеха в текущих условиях этот вариант подогрева агломерационной шихты возможен.

С учетом имеющихся технических возможностей, для нагрева воды, подаваемой в окомкователь, целесообразно использовать тепло агломерата, излучаемое с поверхности спекаемого слоя на рабочей части агломашин или уносимое охлаждающим воздухом на охладителях. Учитывая территориальное расположение потенциальных источников тепловой энергии и их параметры, для нагрева воды наиболее предпочтительным вариантом является использование тепла, излучаемого с поверхности аглоспека после зажигательного горна [9], на выходе из которого температура поверхности спекаемой шихты максимальна и соответствует температуре зажигания 1200-1250 °С.

Для утилизации тепла излучения от аглоспека необходимо оснащение агломерационных машин рекуперативными водонагревателями трубчатой конструкции, располагающимися над поверхностью спека сразу за зажигательным горном. Схема расположения опытного рекуперативного водонагревателя над поверхностью спекаемой шихты представлена на рис. 1.

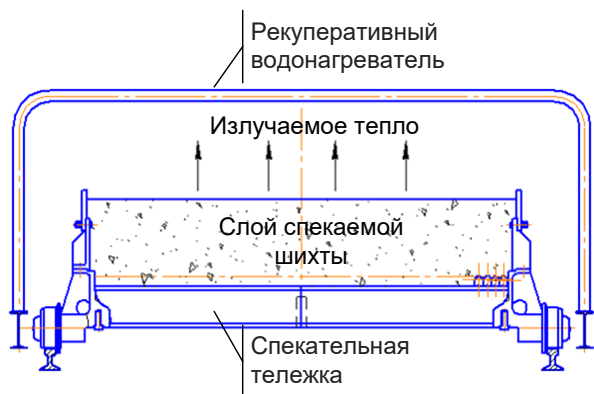


Рис. 1. Схема расположения водонагревателя над поверхностью спекаемой шихты

Тепловоспринимающая поверхность опытного водонагревателя выполнена из стальных труб диаметром 76,1 мм (условный проход 65 мм), по которым проходит вода, направляемая в окомкователь. Опытный водонагреватель представляет собой змеевиковый теплообменник, имеющий один контур движения воды, состоящий из 21 витка. Опытный водонагреватель был установлен на агломашине №1 на место «теплого

экрана» - сразу за зажигательным горном. Кроме снижения строительно-монтажных издержек такой вариант установки обеспечил максимальный поток теплового излучения с поверхности аглоспека. В итоге, габаритные размеры водонагревателя составили 3,4 м в ширину (при ширине спекательных тележек 2,8 м) и 2,0 м в длину (с учетом толщины сварных швов), а расстояние от тепловоспринимающей (рабочей) поверхности водонагревателя до уровня бортов тележек – 800 мм.

После изготовления и монтажа опытного водонагревателя на агломашину были проведены замеры температуры воды при её рабочем расходе 6 т/ч. При начальной температуре воды на входе в водонагреватель 15-17 °С температура на выходе составляла 85-90 °С. При теплоемкости воды 4,187 кДж/(кг·К) количество дополнительно поступающего в окомкователь тепла (с водой) составляет 1,71-1,88 ГДж/ч. Тогда при производительности окомкователя 150 т/ч и теплоемкости агломерационной шихты в нем 0,85-0,90 кДж/(кг·К) [1] дополнительное тепло с водой (1,71-1,88 ГДж/час) позволит повысить температуру агломерационной шихты на 12,7-14,8 °С (без учета тепловых потерь).

Температура поверхности аглоспека по длине водонагревателя в ходе эксперимента изменялась от 1200 до 680 °С (в среднем 940 °С). Таким образом, при степени черноты поверхности аглоспека под водонагревателем 0,95 и площади поверхности излучения 5,6 м<sup>2</sup> (при ширине тележки 2,8 м) количество излучаемого с поверхности аглоспека тепла составит 2,35 ГДж/ч. При часовом теплосъеме с водонагревателя 1,71-1,88 ГДж степень усвоения излучаемого с поверхности аглоспека тепла составляет 72-80 %.

Для оценки количественного влияния температуры воды на подогрев агломерационной шихты в ходе опытно-промышленных испытаний проводились измерения температуры аглошихты в четырех точках на технологической линии подготовки шихты агломашини №1 (рис. 2):

- первая точка – на конвейере перед барабаном-окомкователем;
- вторая точка – на выходе из барабана-окомкователя;
- третья точка – в промежуточном бункере распределителя шихты;
- четвертая точка – на паллетах агломерационной машины.

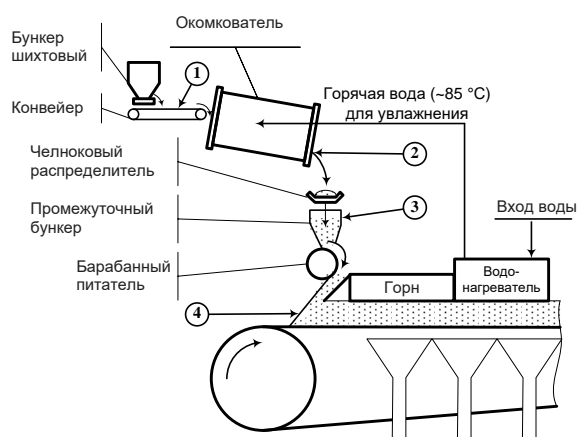


Рис. 2. Схема расположения водонагревателя и точек замера температуры аглошихты  
Измерения температуры аглошихты

проводились тепловизором Flir T640, работающем в температурном диапазоне от  $-50$  до  $2000$  °С. Для повышения адекватности полученных данных перед началом эксперимента была выполнена настройка тепловизора, заключающаяся в подборе величины коэффициента излучения, обеспечивающего соответствие измеряемой и фактической температуры агломерационной шихты. Для этого в лабораторных условиях измерялась температура поверхности окомкованной агломерационной шихты с влажностью 8 %, которую предварительно нагревали в камерной печи СНОЛ 12/16 до  $60$  °С, и подбирались экспериментальная величина коэффициента излучения влажной шихты.

Таблица 1

Усредненные данные о влажности, температуре и гранулометрическом составе агломерационной шихты в период проведения эксперимента

Параметры шихтовых материалов		Базовый период	Опытный период
Температура воды, подаваемой на увлажнение, °С		17,6	86,9
Состав шихты перед окомкованием	+10 мм	5,16	4,88
	5-10 мм	8,15	10,11
	3-5 мм	9,35	10,02
	1-3 мм	24,13	25,60
	0-1 мм	53,21	49,39
Влажность шихты, %		3,50	3,70
Температура шихты (перед окомкованием), °С		51,6	51,9
Средний диаметр гранул окомкованной шихты, мм		2,38	2,53
Состав шихты после окомкования	+10 мм	12,30	11,80
	5-10 мм	12,70	11,96
	3-5 мм	19,34	18,62
	1-3 мм	35,69	39,15
	0-1 мм	19,97	18,47
Влажность шихты, %		7,60	7,30
Температура шихты (из окомкователя), °С		52,0	62,5
Средний диаметр гранул окомкованной шихты, мм		4,08	3,99
Снижение содержания мелочи (0-1 мм), % (отн.)		62,47	62,60

Полученные в ходе эксперимента опытные данные сравнивались с «базовыми», в качестве которых использовались данные, собранные за время работы агломашины №1 до установки опытного водонагревателя.

Опытный период характеризовался удовлетворительной работой оборудования на

относительно постоянной шихте. Шихта дозировалась из расчета получения агломерата основностью 1,7 с содержанием Fe – 50 %. В ходе проведения экспериментов отбирались пробы аглошихты до и после окомкователя и фиксировались параметры работы агломашины: разрежение в коллекторе и перед эксгаустером, температура в коллекторе, скорость движения аглоленты, высота спекаемого



слоя. Пробы агломерационной шихты весом 12-18 кг, отобранные до и после окомкователя, исследовались с целью определения влажности и гранулометрического состава.

Усредненные данные о влажности и

гранулометрическом составе агломерационной шихты, полученные в ходе эксперимента, а также параметры работы агломашины №1 и данные фиксации температуры шихты приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 2

Усредненные данные о температуре агломерационной шихты и параметрах спекания на агломашине №1 в период проведения эксперимента

Параметры дозирования шихтовых материалов	Период эксперимента		Изменение абс.
	базовый	опытный	
Температура воды, подаваемой на увлажнение, °С	17,6	86,9	69,3
Температура шихты на конвейере по прибору, °С	50,30	51,1	0,8
Температуры опытные, °С			
на конвейере	51,6	51,9	0,3
с окомкователя	52	62,5	10,5
в бункере распределителя	52,5	63,4	10,9
на паллетах	55,6	65,2	9,6
Разрежение в коллекторе, мм вод.ст.	572,0	544,0	-28
Температура в сборном коллекторе, °С	83,7	96,2	12,5
Фактическая скорость аглоленты, м/мин	1,80	1,80	0
Приведенная скорость аглоленты, м/мин*	1,72	1,78	0,06
* Скорость, приведенная к постоянной температуре в коллекторе (100 °С).			

Полученные данные показывают, что повышение температуры воды, подаваемой в окомкователь с 17,6 до 86,9 °С (на 69,3 °С по усредненным данным) позволило повысить температуру аглошихты на выходе из окомкователя в среднем на 10,5 °С, то есть увеличение температуры воды на каждые 10 °С дало повышение температуры шихты на 1,52 °С. Эта же разница в температурах шихты сохранилась и на других контрольных участках. При производительности окомкователя 150 т/ч и теплоемкости агломерационной шихты в нем 0,85-0,90 кДж/(кг·К) увеличение теплосодержания агломерационной шихты в опытный период составило 1,34-1,42 ГДж/ч. Дополнительное количество тепла с водой при её расходе 6 т/ч и теплоемкости 4,187 кДж/(кг·К) составляют 1,74 ГДж/ч. То есть усвоение дополнительного тепла, поступающего в окомкователь с нагретой водой, составило 76,9-81,4 %. Таким образом, полученные данные подтвердили возможность использования горячей воды для дополнительного подогрева шихты и показали эффективность этого способа при его использовании в дополнение к горячему возврату и свежееобожженной извести.

Повышение температуры аглошихты в ходе эксперимента практически не отразилось на качестве окомкования – доля мелочи снизилась на 1,5 %,

однако за счет одновременного снижения крупной фракции (+10 мм), средний диаметр гранул окомкованной шихты уменьшился с 4,08 до 3,99 мм. При этом отмеченные изменения гранулометрического состава находятся в пределах погрешности измерений, то есть влияние дополнительного подогрева аглошихты на результаты окомкования выявлено не было.

Достигнутое в ходе опытного периода увеличение температуры аглошихты до 65,2 °С благоприятно отразилось на показателях спекания: разрежение в коллекторе снизилось на 28 мм вод.ст. (на 5 %), а температура в коллекторе выросла на 12,5 °С. Отмеченные факты свидетельствуют об улучшении газопроницаемости спекаемого слоя, что очевидно объясняется устранением зоны переувлажнения. Несмотря на постоянную фактическую скорость движения аглоленты в период проведения эксперимента (1,8 м/мин), приведенная скорость аглоленты, обеспечивающая постоянную температуру в коллекторе на уровне 100 °С, в опытный период выросла на 0,06 м/мин, то есть на 3,5 %.

Таким образом, за счет дополнительного подогрева агломерационной шихты до температур выше «точки росы» с использованием горячей воды, подаваемой в окомкователь при увлажнении,

возможно увеличение производительности агломашины на 3-4 % в результате устранения зоны переувлажнения. Кроме того, этот способ дополнительного подогрева агломерационной шихты

можно использовать и для увеличения высоты спекаемого слоя. В результате можно ожидать повышения выхода годного, прочности агломерата и, как следствие, увеличения производительности.

#### Список литературы

1. Коротич В.И., Фролов Ю.А., Бездежский Г.Н. Агломерация рудных материалов. – Екатеринбург: ГОУ ВПО «УГТУ – УПИ», 2003. – 400 с.
2. Вегман Е.Ф. Теория и технология агломерации. – М.: Metallurgizdat, 1974. – 286 с.
3. Базилевич С.В., Вегман Е.Ф. Агломерация. – М.: Metallurgizdat, 1967. 368 с.
4. Петрушов С.Н. Современный агломерационный процесс. – Алчевск: ДонГТУ, 2006. – 357 с.
5. Смородинников А.В., Губанов В.И. Интенсификация процессов окускования железорудного сырья. – Свердловск: Ин-т Уралмеханообр, 1985. 84 с.
6. Шаповалов А.Н., Овчинникова Е.В., Майстренко Н.А. Качество подготовки агломерационной шихты к спеканию в условиях ОАО «Уральская сталь» // Теория и технология металлургического производства. - 2014. № 1 (14). - С. 6-9.
7. Шаповалов А.Н., Овчинникова Е.В., Майстренко Н.А. Повышение качества подготовки агломерационной шихты к спеканию в условиях ОАО «Уральская Сталь» // Металлург. - 2015. - №3. - С.30-36.
8. Повышение эффективности процесса агломерации при окомковании шихты с использованием ПАВ /Майстренко Н.А., Овчинникова Е.В., Шаповалов А.Н., Берсенева И.С. // Сталь. - 2016. - №1. - С.12-15.
9. Уваров В.В. Оценка эффективности различных способов подогрева агломерационной шихты для условий АО «Уральская Сталь» // Технологии металлургии, машиностроения и материалобработки. - 2017. - № 16. - С.4-10.

#### Сведения об авторах

**Шаповалов Алексей Николаевич** - канд. техн. наук, доцент, зав. кафедрой металлургических технологий и оборудования, Новотроицкий филиал НИТУ «МИСиС». г. Новотроицк, Россия. E-mail: alshapo@misis.ru

#### INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

#### THE USE OF HEAT OF A SINTER CAKE FOR PREHEATING A SINTER MIX

**Shapovalov Alexey Nikolaevich** – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Head Department of metallurgical technologies and equipment, Novotroitsk branch of NUST "MISIS". Novotroitsk, Russia. E-mail: alshapo@misis.ru

**Abstract.** The data of experimental-industrial application of a recuperative water heater for the water heating, which supplied to the pelletizer under the conditions of the sintering machine No. 1 of JSC «Ural Steel» are presented. For heating of water in the experimental water heater uses the heat radiated from the surface of the sintering mixture. The dynamics of the sinter mix temperature during the technological stages of its preparation from pelleting to loading on pallets was studied, depending on a water temperature change during pelletizing.

It was defined that for the conditions working of the sintering machine No. 1 of JSC «Ural Steel» the water temperature increase which supplied of the pelletizer to moistening, for every 10 °C, facilitates an increase in the temperature of the sinter mix on the pallets by 1.5-1,6 °C.

For the stable sinter mix production with a temperature of more than 55 °C, it is necessary to use water supplied to the pelletizer for moistening, with a temperature of at least 85°C. To implement the proposed technology, it is necessary to equip the sinter machines with water-heating recuperative heater, installed above the sintering machine behind the ignition hood and using heat, radiated from the surface of the sinter cake.

**Keywords:** pelletizing, sinter mix, sinter mix temperature, sinter cake, water heater.

#### Ссылка на статью

Шаповалов А.Н. Использование тепла аглоспека для дополнительного подогрева агломерационной шихты // Теория и технология металлургического производства. 2018. №4(27). С. 32-36.

Shapovalov A.N. The use of heat of a sinter cake for preheating a sinter mix. *Teoria i tehnologia metallurgiceskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2018, vol. 27, no. 4, pp.32-36.



УДК 669.18:621.746.27:001.57

Анисимов К.Н., Гусев М.П., Куклев А.В., Лонгинов А.М., Топтыгин А.М., Божесков А.Н.

**ВЫБОР РАСЧЕТНОЙ МОДЕЛИ ВЯЗКОСТИ ШЛАКООБРАЗУЮЩИХ СМЕСЕЙ**

**Аннотация.** В работе выполнен анализ известных моделей прогнозирования вязкости шлакового расплава по его химическому составу на существующей базе данных. Определены модели, обеспечивающие наибольшую точность прогнозирования вязкости.

**Ключевые слова:** шлакообразующая смесь, кристаллизатор, вязкость, расчетная модель, непрерывная разливка стали.

Шлакообразующая смесь для непрерывной разливки стали играет важнейшую роль при получении высококачественной непрерывнолитой заготовки и обеспечивает стабильный процесс разливки стали. Одним из основных параметров, характеризующих работу ШОС в процессе разливки, является вязкость.

Вязкость шлакового расплава является характеристикой работы ШОС и одним из основных критериев разработки и подбора смеси. Авторы работы [1] выделяют влияние вязкости ( $\eta$ ) ШОС на следующие параметры разливки:

- 1) расход порошка и, следовательно, смазка оболочка;
- 2) захват шлака металлом;
- 3) скорость эрозии погружного стакана;
- 4) глубина следов качания на заготовке.

Вязкость ШОС определяется на высокотемпературных вискозиметрах: ротационного или вибрационного типа. Для быстрой оценки вязкости шлакового расплава применяются специальные модели. В настоящее время существует большое количество моделей прогнозирования вязкости оксидных расплавов. Для шлакообразующих смесей, в состав которых входит плавиковый шпат, были разработаны конкретные модели оценки вязкости [2-11]. В работе [12] отмечается, что для описания температурной зависимости вязкости могут быть использованы эмпирические данные [2,3], уравнение Аррениуса [4-8] или Френкеля-Веймана [9,10], а также термодинамические модели [11]. Оценка вязкости в зависимости от химического состава представляет собой более сложную задачу и включает в себя следующие методы: эмпирический [2,3,9-11], оптической основности [4], квазиструктурный [5-8].

В полностью эмпирических моделях, как правило, не существует фундаментальной связи между математическим описанием и физико-химическими свойствами ШОС. В работе [3] на основе большого объема экспериментальных данных была построена модель с использованием

обучающихся нейронных сетей. Модель показывает хорошие результаты прогнозирования 15 - компонентной шлаковой системы при температурах 1300 и 1400 °С, но для обучения данной модели необходимы большие массивы данных. В случае прогнозирования вязкости состава, отличающегося от обучающих данных, модель показывает некорректные значения.

В большинстве моделей [2,4-7] используют уравнение Аррениуса для описания температурной зависимости вязкости:

$$\eta_A = A_A \cdot \exp\left(\frac{B_A}{T}\right), \quad (1)$$

где  $\eta_A$  – вязкость;  $A_A$ ,  $B_A$  – постоянные;  $T$  – температура, К.

В модели, разработанной К. Миллсом [4], композиционная зависимость связана с скорректированной оптической основностью шлака ( $A^{\text{corr}}$ ), которая может быть рассчитана или получена из эксперимента. В основе моделей [5,6,8] лежат предположения о степени деполимеризации силикатного расплава в зависимости от концентрации модифицирующих оксидов. Причём авторы [8] в своей модели принимают, что  $\text{CaF}_2$  не участвует в разрыве связей  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ . В модели [6] автор вводит «сетевой параметр» и связывает его с индексом основности.

Во многих случаях [12] было установлено, что модели, использующие зависимость Франкеля-Веймана, лучше согласовались с экспериментальными данными, чем модели, использующие выражения Аррениуса. Зависимость Франкеля-Веймана выглядит следующим образом:

$$\eta_\Phi = A_\Phi T \cdot \exp\left(\frac{B_\Phi}{T}\right), \quad (2)$$

где  $\eta_\Phi$  – вязкость;  $A_\Phi$ ,  $B_\Phi$  – постоянные;  $T$  – температура, К.

Наибольшее распространения получила модель П. Рибу [9], в которой температурная зависимость выражена уравнением Франкеля-Веймана. Автор классифицировал компоненты шлака на пять различных категорий, в зависимости от их способности разрывать или образовывать полимерные цепи в расплавленном шлаке. Проанализировав экспериментальные данные, для параметров  $A$  и  $B$

были получены выражения в зависимости от мольных долей компонентов в составе шлака. Автором [10] были предложены модифицированные выражения для параметров А и В с учётом экспериментальных данных работ [4,11] и классификацией компонентов на шесть категорий. Полученная модель показывает лучшие результаты расчетной вязкости для шлаков с бóльшим содержанием Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O в составе, чем модель Рибу.

Накопленный в лаборатории ООО «Северо-Запад Огнеупор» (г. Череповец) массив данных по вязкости и химическому составу шлаков даёт возможность использовать его для оценки адекватности моделей вязкости, приведённых в работах [2, 4-10]. Данные по вязкости получены ротационным методом на приборе VIS 403 и методом наклонного жёлоба. Химический состав измерялся

рентгеноспектральным методом. Химические составы были пересчитаны на 100 мас. % за вычетом содержания углерода и других элементов. Расчёт вязкости по моделям [2,4-10] производился в программе Excel. Всего в модели использовалось 65 различных составов ШОС с диапазоном вязкости от 0,16 до 0,75 Па·с.

По результатам расчётов были построены графики сравнения измеренных и рассчитанных данных. Графики представлены на рис. 1 (а,б). Модели [2, 4,5,7] (рис. 1, б) показывают плохую сходимость результатов. Модели авторов [4,5] показывают заниженные значения вязкости, а модели [2,7] - завышенные значения по отношению к измеренным. Модели, представленные на рис. 1, а, показывают хорошую сходимость рассчитанных и измеренных значений.

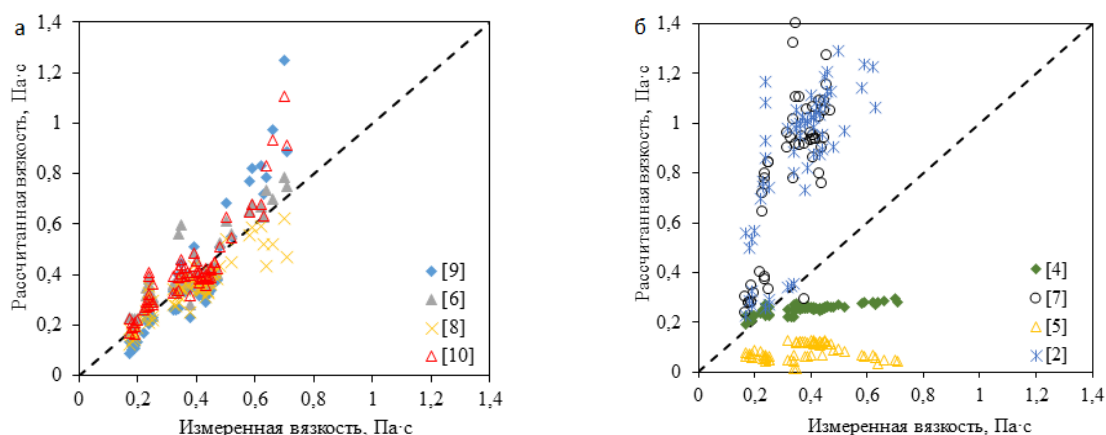


Рис. 1. Сравнение измеренной и рассчитанной вязкости по лабораторным данным для моделей [6,8-10] (а) и [2,4,5,7] (б)

Для оценки адекватности исследуемых моделей было посчитано стандартное отклонение прогнозируемых значений вязкости от измеренных по формуле

$$\Delta = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left( \frac{v_{рас} - v_{изм}}{v_{изм}} \right)^2}, \quad (3)$$

где N – количество наблюдений;  
 $v_{рас}$  - рассчитанная вязкость, Па·с;

Таблица 1  
 Стандартное отклонение для моделей вязкости

Модель	[2]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]
Δ по данным СЗО, %	±166,3	±35,1	±76,6	±22,7	±824,5	±17,1	±25,8	±21,7

По данным табл. 1, лучшей прогнозирующей моделью является модель автора [8]. Погрешность определения вязкости составляет ±17,12%.

Также выполнены расчёты с применением литературных данных, представленных в работах

$v_{изм}$  - измеренная вязкость, Па·с.

Стандартное отклонение для моделей показано в табл. 1.

По данным табл. 1, лучшей прогнозирующей моделью является модель автора [8]. Погрешность определения вязкости составляет ±17,12%.

Также выполнены расчёты с применением литературных данных, представленных в работах [4,13,14]. Всего проанализированы тридцать составов ШОС. Результаты представлены на рис. 2.

[4,13,14]. Всего проанализированы тридцать составов ШОС. Результаты представлены на рис. 2.



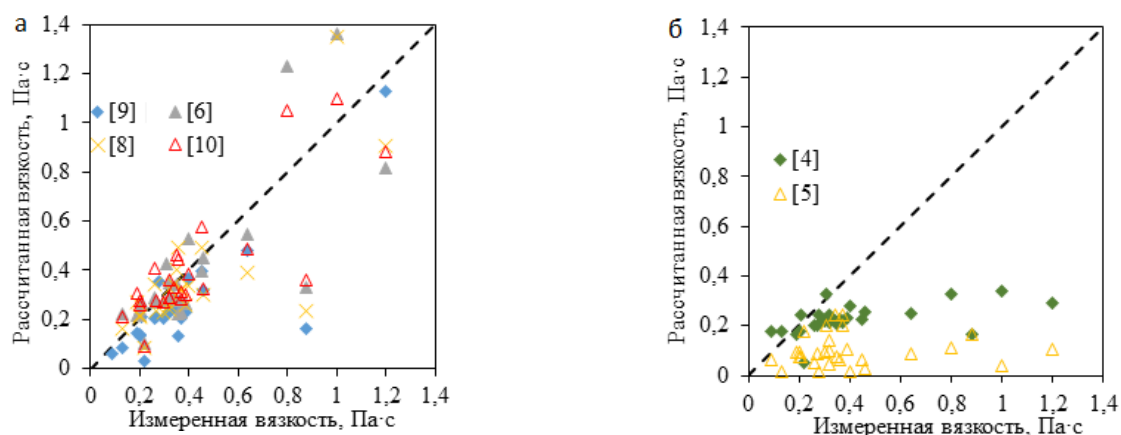


Рис. 2. Сравнение измеренной и рассчитанной вязкости по литературным данным [4,13,14] для моделей [6,8-10] (а) и [2,4,5,7] (б)

Таблица 2

Среднее отклонение вязкости, рассчитанной с помощью моделей [2, 4-10]

Модель	[2]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]
$\Delta$ по данным [24,158,176], %	-	$\pm 47,39$	$\pm 73,03$	$\pm 32,20$	-	$\pm 37,28$	$\pm 41,41$	$\pm 33,59$

Стандартное отклонение для рассматриваемых моделей приведены в табл. 2. Погрешность всех моделей не укладывается в интервал  $\pm 25\%$ , который принято считать оптимальным. Данное обстоятельство может быть связано с различиями в методиках определения вязкости, а также химического состава ШОС. Наименьшая погрешность прогнозирования вязкости шлакового расплава по данным, представленным в литературе, наблюдается на модели автора [6]. Погрешность прогнозирования вязкости для данной модели составляет  $\pm 32,2\%$ .

Таким образом, лучшими моделями для прогнозирования вязкости шлаковых расплавов являются модели, представленные в работах [6] и [8]. Применение данных моделей позволит оценивать вязкость при разработке опытных составов ШОС без проведения лабораторных исследований.

#### Список литературы

1. Mills K.C. et al. The performance and properties of mould fluxes // Ironmak. Steelmak. 2005. Vol.32. No. 1. P. 26–34.
2. Dey A. Development of viscosity calculation method for mould powders // Ironmak. & Steelmak. 2014. Vol. 41. No. 2. P. 81–86.
3. Hanao M. et al. Evaluation of viscosity of mold flux by using neural network computation // ISIJ Int. 2006. Vol. 46. No. 3. P. 346–351.
4. Mills K., Sridhar S. Viscosities of ironmaking and steelmaking slags // Ironmak. & Steelmak. 1999. Vol. 26. No. 4. P. 262–268.

5. Zhang G.-H., Chou K.-C., Mills K. A Structurally based viscosity model for oxide melts // Metall. Mater. Trans. B. 2014. Vol. 45. Iss. 2. P. 698–706.

6. Iida T et al. Equation for estimating viscosities of industrial mold fluxes // High Temp. Mater. Processes. 2000. Vol.19. No. 3–4. P.155–164.

7. Miyabayashi Y. et. al. Model for estimating the viscosity of molten aluminosilicate containing calcium fluoride // ISIJ Int. 2009. Vol. 49. No. 3. P. 343–348.

8. Shu Q., Chou K.-C. Viscosity estimations of multi-component slags // Steel Research. 2011. Vol. 82. No. 7. P. 779–785.

9. Riboud P.V. et al. Improvement of continuous casting powders // Fachberichte Huttenpraxis Metallweiterverarbeitung. 1981. No. 19. P. 859–869

10. Shu Q. Viscosity estimation for slags containing calcium fluoride // Jour. of Univ. of Science and Technology Beijing. 2005. Vol.12. No.3. P. 221–224.

11. McCauley W.L., Apelian D. Viscosity of fluxes for the continuous casting of steel // Mineral Matter and Ash in Coal.1986. Vol. 301. Chapter 16. P. 215–222.

12. Kondratiev A., Jak E., Hayes P.C. Predicting slag viscosities in metallurgical systems // Jom.2002.Vol. 54. No. 11. P. 41–45.

13. Watanabe K. et al. Effect of Properties of Mold Powder Entrapped into Molten Steel in a Continuous Casting Process // ISIJ International, 2009. Vol. 49. № 8. P. 1161–1166.

14. Dey A., Riaz S. Viscosity measurement of mould fluxes using inclined plane test and development of a mathematical model // Ironmak. & Steelmak. 2012. Vol. 39. No.6. P. 391–397.

**Сведения об авторах**

**Анисимов Константин Николаевич** – младший научный сотрудник Научного центра металлургических технологий, доменного, ферросплавного и сталеплавильного производства им. Н.П. Лякишева ФГУП ЦНИИчермет им. И.П. Бардина, город Москва, Россия. E-mail: akn@corad.ru

**Гусев Михаил Павлович** - д-р техн. наук, научный сотрудник Сколковского института науки и техники, город Москва, Россия. E-mail: m.gusev@skoltech.ru

**Куклев Александр Валентинович** – д-р техн. наук, президент НПФ КОРАД, город Москва, Россия. E-mail: info@corad.ru

**Лонгинов Александр Михайлович** – канд. техн. наук, технический директор Научного центра металлургических технологий, доменного, ферросплавного и сталеплавильного производства им. Н.П. Лякишева ФГУП ЦНИИчермет им. И.П. Бардина, город Москва, Россия. E-mail: longinov@corad.ru

**Топтыгин Андрей Михайлович** – канд. техн. наук, заместитель генерального директора НПФ КОРАД, город Москва, Россия. E-mail: liv@corad.ru

**Божесков Алексей Николаевич** – начальник отдела технического контроля ПАО «Волжский трубный завод», город Волжский, Россия. E-mail: liv@corad.ru

---

*INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH*

---

**DETERMINATION OF VISCOSITY PREDICTION MODEL OF MOLD FLUXES**

**Anisimov Konstantin Nikolaevich** - Junior Researcher of the Scientific Center of Metallurgical Technologies, Blast Furnace, Ferroalloy and Steelmaking Production named after N.P. Lyakisheva FSUE I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, E-mail: akn@corad.ru;

**Gusev Mikhail Pavlovich** - Ph.D., Researcher, Skolkovo Institute of Science and Technology, E-mail: m.gusev@skoltech.ru;

**Kuklev Alexander Valentinovich** - Doctor of Technical Sciences, President of NPF KORAD, E-mail: info@corad.ru;

**Longinov Alexander Mikhailovich** - Ph.D., Technical Director of the Scientific Center for Metallurgical Technologies, Blast Furnace, Ferroalloy and Steelmaking. N.P. Lyakisheva FSUE I.P. Bardin Central Research Institute for Ferrous Metallurgy, E-mail: longinov@corad.ru;

**Toptygin Andrei Mikhailovich** - Candidate of Technical Sciences, Deputy General Director, NPF KORAD, E-mail: liv@corad.ru;

**Bozheskov Alexey Nikolaevich** - Head of the Technical Control Department of Volzhsky Pipe Plant PJSC. E-mail: liv @ corad.ru.

*Abstracts. The paper analyzes the known models for predicting the viscosity of the mold flux by its chemical composition on the existing database. The models that provide the most accurate viscosity prediction are identified.*

*Keywords: mold flux, mold, viscosity, prediction model, continuous casting*

---

Ссылка на статью:

Анисимов К.Н., Гусев М.П., Куклев А.В., Лонгинов А.М., Топтыгин А.М., Божесков А.Н. Выбор расчетной модели вязкости шлакообразующих смесей // Теория и технология металлургического производства. 2018. №4(27). С. 37-40.

Anisimov KN, Gusev MP, Kuklev AV, Longinov AM, Toptygin AM, Bozheskov A.N. Determination of viscosity prediction model of mold fluxes. *Teoriia i tehnologia metallurgicheskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2018, vol. 27, no. 4, pp.37-40.

**Теория и технология металлургического производства**

УДК 574:669.1

Перятинский А.Ю., Сомова Ю.В., Глухов Ю.А.

## О ТЕХНОСФЕРНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПРЕДПРИЯТИЙ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ С ВНЕШНЕЙ СРЕДОЙ

**Аннотация:** В статье проведен анализ содержания основных загрязняющих веществ в атмосфере города Магнитогорска как факторов его экологического неблагополучия. Приведены результаты лабораторных исследований атмосферного воздуха в зоне влияния на жилую застройку и динамика медико-демографических показателей населения города.

**Ключевые слова:** выбросы загрязняющих веществ, предельно допустимая концентрация, максимально наблюдаемая концентрация, эффект суммации.

Загрязнение атмосферы промышленными выбросами было и остается тяжелой экологической проблемой современного мира. Это особенно актуально для промышленных городов. Город Магнитогорск по праву называют «стальное сердце Родины». Вся его история связана с Магнитогорским металлургическим комбинатом (ныне ПАО «ММК»), на долю которого приходится 80% промышленных выбросов в атмосферу города. Большинство технологических процессов ПАО «ММК» связано с неорганизованными выбросами загрязняющих веществ в атмосферу, среди них наибольшее воздействие оказывают агломерационное, коксохимическое и доменное производства.

В настоящее время ПАО «ММК» строит свою деятельность в соответствии с требованиями законодательства РФ в области охраны окружающей среды и международного стандарта ISO 14001:2015 «Системы экологического менеджмента», что подтверждено соответствующим сертификатом. Компания приняла на себя обязательства по выполнению мероприятий, направленных на снижение выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, которые включены в экологическую программу ПАО «ММК» до 2025 года (цель - снизить к 2025 году комплексный индекс загрязнения атмосферы города Магнитогорска до уровня 5 единиц) [6].

В ПАО «ММК» действуют 274 газоочистные установки (рукавные фильтры, электрофильтры и аппараты мокрой очистки), фактические затраты на реализацию мероприятий по сокращению выбросов загрязняющих веществ в атмосферу только в 2017 году составили 3076,3 млн руб. (в том числе на капитальное строительство – 2577,8 млн руб.) [6]. В табл. 1 представлены наиболее значимые природоохранные мероприятия экологической программы ПАО «ММК» в 2015-2017 годах.

Валовые выбросы загрязняющих веществ за 2017 год составили 199,3 тыс. т (табл. 2), удельные выбросы загрязняющих веществ на 1 т металлопродукции – 17,58 кг/т [5]. То есть можно

отметить, что за последние пять лет значительно снижено количество выбросов фенола, прослеживается положительная динамика снижения выбросов пыли, диоксида азота и диоксида серы, в то же время увеличилась масса выбросов оксида углерода.

Планомерная работа ПАО «ММК» по выполнению экологической программы с 2014 года способствует устойчивой тенденции по сокращению выбросов в атмосферу (рис.1). Несмотря на то, что выбросы вредных веществ в атмосферу сократились, экологическая ситуация в городе не улучшается. В «Год экологии» (2017) в государственном докладе Минприроды «Об охране окружающей среды» Магнитогорск опять вошел в список 15 максимально загрязненных территорий, наиболее неблагоприятных, по оценкам экологов, с точки зрения, прежде всего, атмосферного воздуха, а ПАО «ММК» назван основным источником загрязнения [2].

К основным загрязняющим веществам, содержащимся в воздушной среде города Магнитогорска, по-прежнему, относятся взвешенные вещества, диоксид азота и серы, оксид углерода и фенол.

Для оценки состояния атмосферного воздуха в городе использованы результаты лабораторных исследований атмосферного воздуха в зоне влияния на жилую застройку города. Данные исследования проведены лабораторией контроля атмосферы ПАО «ММК» на 5 постах: №19 (пр. Металлургов), №22 (п. Старая Магнитка), №7 (п. Брусково), №5 (п. Ново-Северный) и №13 (п. Новостройка) [5].

Наблюдения проводятся ежедневно 3 раза в сутки. На постах измеряются концентрации взвешенных веществ (пыли), диоксида серы, диоксида азота, оксида углерода, формальдегида, тяжелых металлов, бенз(а)пирена, оксида азота, аммиака, сероводорода.

Учитывая, что отбор проб воздуха на постах наблюдения осуществляется по разным программам (полная, неполная, сокращенная), количество исследованных ингредиентов на каждом посту индивидуально, в основу оценки результатов принято

«число проб с концентрацией выше ПДК» (табл.3)

Таблица 1

Значимые природоохранные мероприятия экологической программы [5]

Мероприятие	Экологический эффект
Реконструкция СУУ-2: запуск в работу первой поглотительной системы с выводом из работы старых систем № 1-5	Сокращение выбросов SO <sub>2</sub> – на 3150 т/год
Реконструкция СУУ-4	Сокращение выбросов SO <sub>2</sub> – на 500 т/год,
Реконструкция цикла охлаждения коксового газа блока № 1	Сокращение выбросов водорода цианистого – 97,6 т/год, аммиака – 88 т/год, фенола – 82,7 т/год, бензоа – 17 т/год, нафталина – 13 т/год, сероводорода – 3 т/год
Реконструкция СУУ-2, запуск в работу второй и третьей поглотительной системы	Сокращение валовых выбросов ЗВ – на 24750 т/год; сокращение выбросов SO <sub>2</sub> – на 3322 т/год, пыли – 200 т/год
Реконструкция газоочистной установки двухваннового сталеплавильного агрегата	Сокращение выбросов пыли на 1800 т/год
Реконструкция бора сероулавливающей установки № 2	Сокращение выбросов диоксида серы на 1120 т/год

Таблица 2

Масса выбросов основных загрязняющих веществ в атмосферу, т

Загрязняющее вещество		Год				
		2013	2014	2015	2016	2017
1	Твердые вещества (пыль)	26141	26826	27412	23425	23165
2	Азота диоксид	15580	13036	10291	10378	-
3	Серы диоксид	16101	17413	13989	11645	9370
4	Углерода оксид	153509	154774	147646	150350	150374
5	Фенол	96,1	86	14	14	14
Валовые выбросы		220 001	219060	205343	201820	199284

Таблица 3

Превышение предельно-допустимых концентраций за период 2014-2017 г г.

Годы	Всего исследований, абс./%	Число случаев с >ПДК	В том числе, абс/%	
			>5 ПДК	>10 ПДК
2014	12768/100	226/1,77	104/0,8	10/0,08
2015	17169/100	447/2,6	83/0,48	36/0,21
2016	18654/100	376/2,02	90/0,48	22/0,12
2017	15110/100	486/3,2	135/0,89	93/0,61

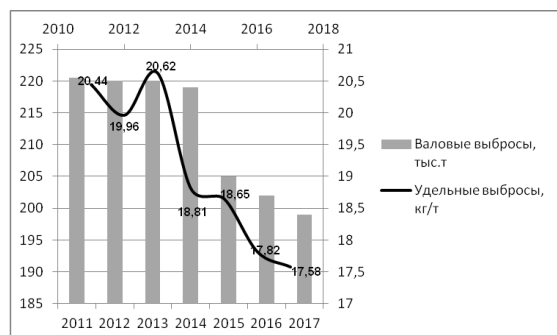


Рис. 1. Динамика валовых и удельных выбросов в атмосферу

Анализ имеющихся данных по атмосферному воздуху за 4 года показывает, что число случаев с превышением ПДК в 2017 году увеличилось на 58,4%, причем >5 ПДК – в 1,58 раза, а >10 ПДК - в 5 раз по сравнению с 2016 годом. По превышению ПДК приоритетными загрязнителями атмосферного воздуха в городе являются: бенз(а)пирен, гидроксибензол; взвешенные вещества; диоксид серы; углерод оксид.

Ежегодно средняя концентрация бенз(а)пирена (рис. 2) превышает ПДК 1,6 - 2,8 раза. А это один из самых мощных канцерогенов. Предельно допустимое среднесуточное количество бенз(а)пирена в воздухе (ПДК<sub>сс</sub>) не должно превышать 0,001 мкг/м<sup>3</sup>.

Бенз(а)пирен опасен не только как фоновый загрязнитель атмосферы, отличающийся химической и термической устойчивостью, но наиболее опасен еще и биоаккумуляцией. То есть вещество легко наращивает концентрацию и в почве, и в растениях (корм для скота), и в продуктах питания. Попадая в организм человека, бенз(а)пирен, помимо канцерогенного действия, оказывает еще и гематотоксическое, мутагенное и эмбриотоксическое действие. Все случаи превышения ПДК>5 и ПДК>10, наблюдаемые в городе Магнитогорске, относятся к бенз(а)пирену (рис.3).

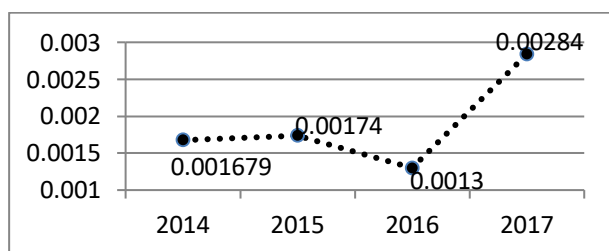


Рис. 2. Средние концентрации бензапирена по городу, мкг/м<sup>3</sup>

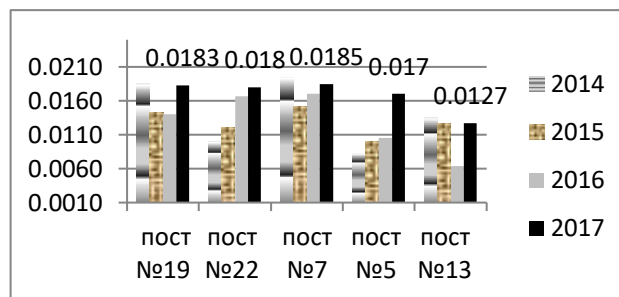


Рис. 3. Максимальные концентрации бенз(а)пирена по городу, мкг/м<sup>3</sup>

Как видно из графика, на всех постах ежегодно наблюдается максимальная концентрация бенз(а)пирена.

Гидроксибензол (фенол) - по своей токсичности соединение относится ко 2-му классу опасности. ПДК<sub>мр</sub>=0,010 мг/м<sup>3</sup>. Такой низкий порог доказывает опасность вещества. Он довольно быстро всасывается в организм и влияет на сердечнососудистую систему, дыхательные пути, легки и бронхи, а также нервную систему, вызывая такие побочные эффекты, как головные боли, потерю сознания, тошноту, головокружение и т.п.

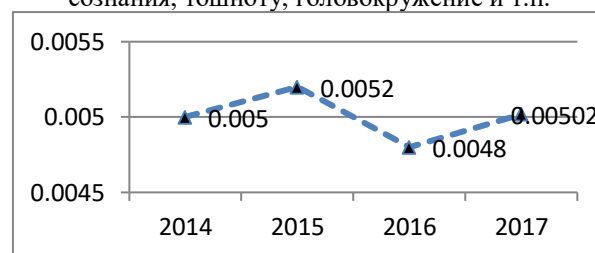


Рис. 4. Средние концентрации гидроксибензола по городу, мг/м<sup>3</sup>

Как видно из графика, среднегодовые концентрации гидроксибензола в пределах 0,5 ПДК<sub>мр</sub>. Между тем максимально наблюдаемые концентрации гидроксибензола в атмосфере города в 2,5 раза превышают ПДК<sub>мр</sub> (рис.5).

В атмосфере города присутствует также и формальдегид, среднегодовой концентрации в 2017г. 0,8 ПДК<sub>м.р</sub>. Гидроксибензол и формальдегид - вещества однонаправленного действия, поэтому с учетом эффекта суммации фактические уровни загрязнения воздуха будут выше.

Общий показатель загрязнения по гидроксибензолу и формальдегиду для города Магнитогорска составил в 2017 году 0,582. Так как этот показатель меньше 1, уровень загрязнения признается допустимым.



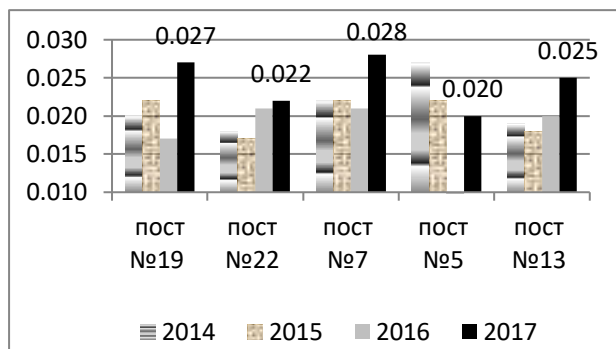


Рис.5. Максимально наблюдаемая концентрация гидрохинона

Оксид углерода - газ без цвета и запаха, малоопасен (4 класс). Тем не менее нельзя его назвать безобидным. При хронических отравлениях токсичен, вызывает головную боль, способствует ухудшению памяти и внимания, возникновению эмоциональной неустойчивости и бессонницы, а при острых отравлениях может вызвать нарушение кровообращения и дыхания и даже потерю сознания.

Как видно из графика (рис.6), среднегодовые концентрации оксида углерода существенно снижались и составили в 2017 году 1,132 мг/м<sup>3</sup> (0,22 ПДК<sub>м.р.</sub>), что на 10,2% ниже, чем в 2016 году.

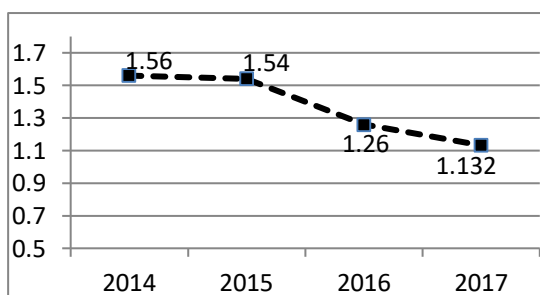


Рис. 6. Средние концентрации оксида углерода по городу, мг/м<sup>3</sup>

В то же время на трех постах (рис.7) наблюдаются максимальные концентрации оксида углерода с превышением ПДК<sub>мр</sub> (в среднем по городу в 2017 году на 42%).

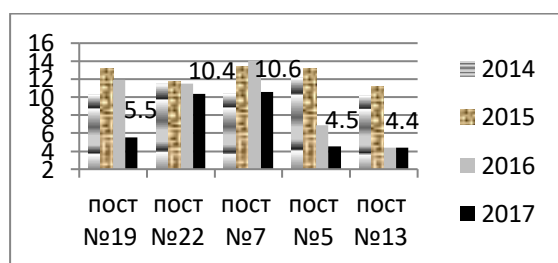


Рис. 7. Максимально наблюдаемая концентрация оксида углерода

Средняя за год концентрация взвешенных веществ в целом по Магнитогорску в 2017 году

составила 0,2 ПДК<sub>м.р.</sub>, что на 14% ниже, чем в 2016 году (рис. 8). Взвешенные вещества включают много компонентов: пыль, сажа, сульфаты, нитраты и другие твердые составляющие, имеющие различные уровни опасности.

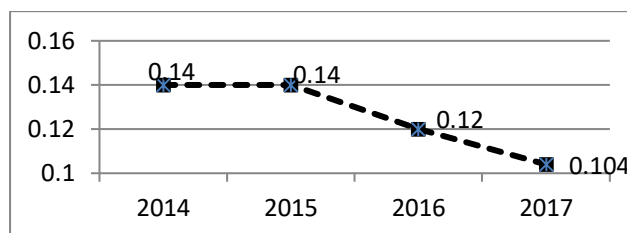


Рис. 8. Средние концентрации взвешенных веществ, мг/м<sup>3</sup>

Взвешенные вещества относят к 3 классу опасности. Если крупные части могут отфильтровываться верхними дыхательными путями, то более мелкие частицы могут проникнуть не только глубоко в дыхательные пути, но и в кровь, занося ядовитые примеси. Это приводит к заболеваниям органов дыхания и кровообращения. Наибольшее загрязнение взвешенными веществами отмечается в левобережной части города Магнитогорска, вблизи промышленной зоны ПАО «ММК» (рис. 9).

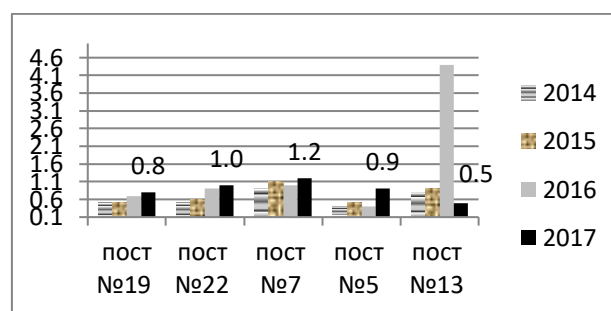


Рис. 9. Максимально наблюдаемая концентрация взвешенных веществ, мг/м<sup>3</sup>

Среднегодовая концентрация диоксида серы в 2017 году составила 0,02 ПДК<sub>м.р.</sub> (рис.10), максимальная разовая концентрация отмечалась на уровне 0,1ПДК<sub>мр</sub>. (рис.11).

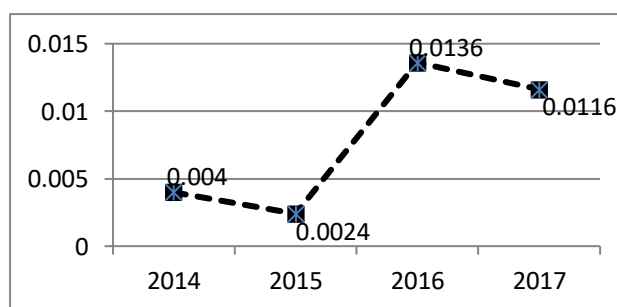


Рис. 10. Средние концентрации диоксида серы, мг/м<sup>3</sup>

Общий показатель загрязнения с учетом эффекта суммации диоксида серы, оксида углерода и бенз(а)пирена в 2017 году составил 3,0896, что больше 1, поэтому, несмотря на абсолютные низкие показатели концентрации диоксида серы и оксида углерода, уровень загрязнения признается вредным.

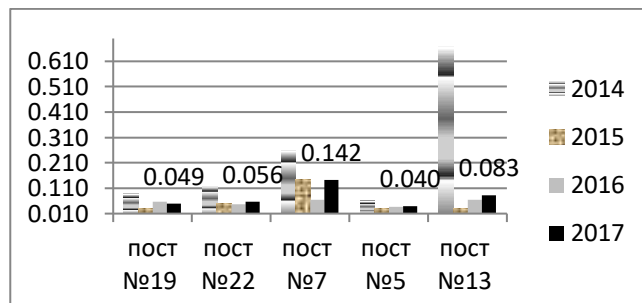


Рис. 11. Максимальная концентрация диоксида серы, мг/м³

Следует отметить опасное сочетание высоких концентраций взвешенных веществ и диоксида серы, повышающее вероятность развития злокачественных новообразований.

Атмосферный путь поступления токсичных веществ в организм человека остается ведущим, так как в течение суток человек потребляет около 15 кг воздуха, кроме того, при ингаляции химические элементы поглощаются организмом наиболее интенсивно.

По данным Минприроды РФ, Управления Роспотребнадзора по Челябинской области и ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Челябинской области» медико-демографические показатели (табл.4) Российской Федерации, Уральского Федерального округа и города Магнитогорска имеют положительную тенденцию снижения младенческой смертности. В 2016 году в Магнитогорске снизились показатели рождаемости и смертности на 3 и 2,3% соответственно, но превышают эти показатели по РФ на 8,9 и 10,5% [3].

Таблица 4

Динамика медико-демографических показателей населения города Магнитогорска за 2014-2016 гг. (на 1000 человек)

Годы	Рождаемость			Смертность			Естественный прирост			Младенческая смертность		
	Магн.	УрФО	РФ	Магн.	УрФО	РФ	Магн.	УрФО	РФ	Магн.	УрФО	РФ
2014	14,5	15,1	13,3	13,2	12,4	13,1	1,3	2,7	0,2	6,03	6,4	7,4
2015	14,47	14,8	13,3	13,91	12,5	13,0	0,56	2,3	0,2	6,20	5,8	6,5
2016	14,05	14,1	12,9	13,6	12,3	12,9	0,45	1,8	0	4,30	5,5	6,0

Общий коэффициент рождаемости в городе (согласно Критериям оценки показателей естественного движения населения) характеризуется как «низкий» (10–14,9 на 1000 населения), а общий коэффициент смертности - как «средний» (11,0– 15,0 на 1000 населения) [4].

С ростом загрязнения атмосферы растет частота хронических патологических процессов: хронических заболеваний органов дыхания, печени, язвенной болезни желудка и 12- перстной кишки; генетических и врожденных пороков; хронических отравлений и аллергии; злокачественных опухолей и болезней крови; артериальной гипертонии, атеросклероза и ишемической болезни сердца; неврозов, неврастении и нейроциркуляторных астений; кариеса и атрофии десен; нарушений зрения и слуха [1].

Таким образом, жители города Магнитогорска, включая неработающих пенсионеров и детей, не участвуя непосредственно в технологических процессах ПАО «ММК», а также работники сферы образования, медицины и культуры, офисные работники, постоянно подвергаются повышенному риску для здоровья. Он может проявиться в снижении

работоспособности, общей утомляемости и повышенной заболеваемости.

Анализ приведенных показателей позволяет сделать вывод о том, что город Магнитогорск можно рассматривать как очаг экологического напряжения, а загрязнение атмосферы – доминирующим фактором экологического неблагополучия города.

#### Список литературы

1. Гичев Ю.П. Загрязнение окружающей среды и экологическая обусловленность патологии человека /Новосибирск: ГПНТБ СО РАН, - 2003. 138 с.
2. Государственные доклады о состоянии и об охране окружающей среды в РФ в 2014-2017 годах: [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.mnr.gov.ru>
3. Государственные доклады о состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения Челябинской области в 2015-2016 годах: [Электронный ресурс]. Режим доступа: [74.rospotrebнадзора.ru](http://74.rospotrebнадзора.ru)
4. Марченко Б.И. Оценка и прогнозирование влияния антропогенного загрязнения

- атмосферного воздуха на здоровье населения как элемент социально-гигиенического мониторинга: автореф. дис. канд. мед. наук. М.: МНИИГ им. Ф.Ф. Эрисмана, 1997. 25 с.
5. Результаты лабораторных исследований атмосферного воздуха на маршрутных постах

- на границе ССЗ ПАО «ММК» и в зоне влияния на жилую застройку за 2014-2017 годы.
6. Сайт ПАО «ММК»: [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://mmk.ru>.

#### Сведения об авторах

**Перятинский Алексей Юрьевич** – канд. техн. наук, зав. кафедрой промышленной экологии и безопасности ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия

**Сомова Юлия Васильевна** – канд. техн. наук, доцент кафедры промышленной экологии и безопасности ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия

**Глухов Юрий Александрович** – магистрант направления подготовки 20.04.01 Техносферная безопасность профиль Экологическая и промышленная безопасность ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова», Магнитогорск, Россия

---

#### INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

---

#### AIR POLLUTION AS THE DOMINANT FACTOR OF ECOLOGICAL ILL-BEING OF AN INDUSTRIAL CITY

**Alexey Yu. Peryatinskiy** – Ph. D. (Eng.), Head of the Department of Industrial Ecology, Health and Safety, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia

**Julia. V. Somova** - Ph. D. (Eng.), Associate Professor of the Department of Industrial Ecology, Health and Safety, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia

**Yuriy A. Glukhov** – Master Degree Student, Direction of Training - 20.04.01 “Techno-sphere Safety”, Profile “Environmental and Industrial Safety”, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia

***Abstract:** The article analyzes the content of the main pollutants in the atmosphere of Magnitogorsk, as factors of its ecological ill-being. The results of atmospheric air laboratory studies in the zone of influence on dwelling building and the dynamics of medical and demographic indicators of the city population are discussed.*

***Keywords:** pollutant emissions, maximum permissible concentration, maximum observed concentration, summation effect.*

---

Ссылка на статью:

Перятинский А.Ю., Сомова Ю.В., Глухов Ю.А. О техносферном взаимодействии предприятий черной металлургии с внешней средой // Теория и технология металлургического производства. 2018. №4(27). С. 41-46.  
Peryatinsky A.Y., Somova Y.V., Glukhov Y.A. Air pollution as the dominant factor of ecological ill-being of an industrial city. *Teoria i tehnologia metallurgiceskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2018, vol. 27, no. 4, pp.41-46.

## ИНФОРМАЦИОННОЕ ПИСЬМО

### *Уважаемые коллеги!*

Приглашаем Вас принять участие в издании научного журнала «*Теория и технология металлургического производства*» («*Teoriã i tehnologiã metallurgiĉeskogo proizvodstva*») (Аббревиатура: **Teor. tehnol. metall. proizv.**)  
Периодичность издания – 4 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. Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов.
2. Металлургия черных, цветных и редких металлов.
3. Литейное производство.
4. Обработка металлов давлением.

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

- электронную версию статьи выслать по электронной почте;
- экспертные заключения о возможности опубликования от всех организаций, сотрудниками которых являются авторы статьи;
- контактный E-mail: , контактный телефон, почтовый адрес для получения экземпляра журнала;
- адрес редакции Ленина пр., д. 38, г. Магнитогорск, 455000. Тел. (3519) 29-85-18, E-mail: TТаPEoMP@mail.ru; ttmp@magtu.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 (210x297мм), отступы: слева, справа и сверху по 18 мм, снизу – 20 мм; нумерация страниц снизу по центру;
- шрифт основного текста – Times New Roman 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, аннотацию, ключевые слова, текст, список литературы, сведения об авторах. Пример оформления статьи приведен в (**Приложении 1**).
- аннотация (*Abstracts*) (150-250слов), выполняется *курсивом* (*аннотация должна быть логически выстроена*);
- ключевые слова (*Keywords*) (5-15 основных терминов), выполняется *курсивом*;
- список литературы 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, контактный телефон, электронный и почтовый адреса;
- в конце статьи дается английская версия фамилий, инициалов авторов, названия статьи, авторского резюме, ключевых слов, сведений об авторах. **За качество перевода несут ответственность авторы статьи. Использование электронного переводчика не допустимо.**

Редакционная коллегия оставляет за собой право исправить орфографические ошибки без согласования с авторами.

## Пример оформления статьи

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*

## 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; опубл. 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.:** +7 (3519)29-85-18, 89049410710, **либо по E-mail:** ttmp@magtu.ru