

Висновки та напрямок подальших досліджень: У кожного типу приводів є свої плюси і мінуси. Це важливо розуміти при здійсненні вибору між колісними або гусеничними машинами.

У даному випадку не може бути універсального правильного вибору, але є правильний вибір для кожного конкретного виду робіт.

Хоча індустрія в цілому в даний час більше схиляється до більш низької ціни шин, можна припустити, що ринок гусеничного обладнання в майбутньому буде дорівнювати або навіть перевершувати ринок колісних машин.

У разі продовження підйому в будівельній галузі, компактні гусеничні навантажувачі знову можуть стати таким ж популярними, як колісні навантажувачі, за рахунок їх високої продуктивності.

Список літератури

1. Skid steer loaders [Електронний ресурс]//Офіц. сайт компанії – Режим доступу <http://www.bobcat.eu/bobcat/products/loaders/SSL/SSL.page?>
2. MT55 Mini Tracked Loaders [Електронний ресурс]//Brochure – Режим доступу http://www.bobcat.eu/assets/imported/transformations/content/product-details/%7Blanguage%7D_Brochure/FFE98DCF7FA640909A1401BF3812AD2B/MT55_EN.pdf
3. Compact Track Loaders [Електронний ресурс]//Brochure – Режим доступу https://cpc.cat.com/ws/assets/C673636_t1.pdf
4. Добровольская Н.В. Рынок погрузчиков - экономика проснется, когда уснет политика // BUILD Review – 2009 – №7 – С. 32-34
5. Садыков Ф.Р. Мал, да удал : обсуждение текущего положения дел в производстве, продаже и применении колесных и гусеничных мини-погрузчиков : техника // Строительная техника и технологии. - 2013. - № 2.- С. 36-52.

Рукопис подано до редакції 12.03.14

УДК 544.3: 669.295

Л.Д. ЕРМАК, канд. химич. наук, доц., В.В. ТКАЧ, канд. техн. наук, проф.,
Д.Ю. БАБОШКО, аспирант, Криворожский национальный университет

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ

При исследовании восстановительных процессов металлургического производства в настоящее время широко распространено моделирование возможного направления протекания химических реакций с применением прикладных вычислительных программ. Результаты таких исследований часто представляются в виде массивов данных и компактных графических материалов, дающих возможность оценить общее направление химических процессов и их зависимость от температурного режима и состава исследуемых продуктов, однако не всегда доказательно подтверждающую полноту реакций, возможность одновременного протекания нескольких процессов, участие в этих процессах посторонних веществ. Приведена методика применения метода материального баланса для анализа $Fe_2O_3-FeO-TiO_2-V_2O_5-20\%C-1\%CaF_2$ результатов термодинамических расчетов с использованием специализированных компьютерных программ. Метод может быть использован при изучении других термодинамических систем в металлургии.

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Рациональная и комплексная переработка минерального сырья, была и есть одной из важных и сложных проблем. Для Украины представляет большой интерес разработка технологии переработки отечественных месторождений титаномагнетитовых руд. Одним из методов переработки титаномагнетитовых продуктов с высоким содержанием титана может быть твердофазный способ металлизации. Для разработки технологии необходимо проведение комплексных исследований по изучению превращений компонентов в продуктах переработки руд [1-2].

Анализ исследований и публикаций. При исследовании восстановительных процессов металлургического производства в настоящее время широко распространено моделирование возможного направления протекания химических реакций с применением прикладных вычислительных программ [3]. Результаты таких исследований часто представляются в виде массивов данных и компактных графических материалов, дающих возможность оценить общее направление химических процессов и их зависимость от температурного режима и состава исследуемых продуктов, однако не всегда дока-

зательно подтверждающих полноту реакций возможность одновременного протекания нескольких процессов, участие в этих процессах посторонних веществ [4-5].

Постановка задачи. Карботермия представляет собой металлургический процесс, в основе которого лежит прямое восстановление металлов с помощью углерода. Титаномагнетитовый продукт имеет многокомпонентный химический состав, поэтому для снижения объема экспериментальных для исследования целесообразно проведение теоретического анализа особенностей карботермического восстановления [6-9].

Изложение материала и результаты. Программный комплекс термодинамических расчетов равновесных составов фаз получить температурные зависимости компонентов исследуемых продуктов. Для подтверждения достоверности выводов, сделанных на основе расчетных термодинамических параметров и графических материалов, был использован метод материального баланса. В качестве примера приводим обработку расчетных термодинамических параметров и графических материалов по характеристике равновесного состава фаз в системе Fe₂O₃-FeO - TiO₂ - V₂O₅ - 20 %C - 1% CaF₂. Графические материалы, полученные в результате расчетов по программе “Терра” представлены на рис. 1А и 1Б, а их количественные характеристики для некоторых температур - в табл. 1 [10-11].

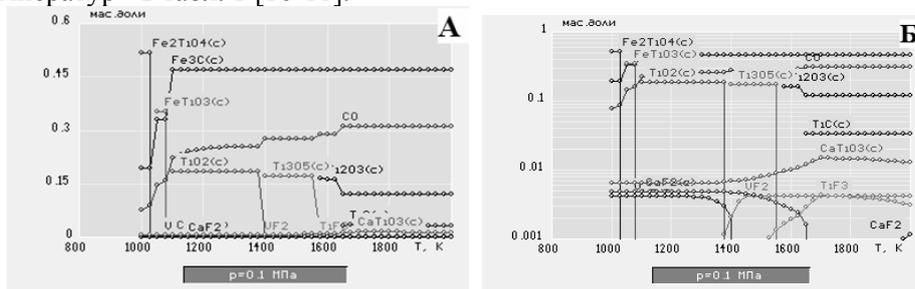


Рис. 1. Равновесный состав фаз в системе FeO-Fe₂O₃-TiO₂-V₂O₅-20%C-1%CaF₂
 А - нормальная шкала; Б - логарифмическая

На представленных рисунках показаны зависимости содержания отдельных фаз в массовых долях для интервала температур от 1000 до 2000К в координатах $\omega(x) - f(T)$ и в системе координат $lg(\omega(x))-f(T)$. При редактировании и печати графических материалов могут изменяться масштабы шкалы, что затрудняет правильный перевод результатов в цифровые величины, поэтому для пересчета графических параметров в цифровые значения, использовались для системы координат $\omega(x)=f(T)$ формула $\omega(x) = (h_x / h_a)D$, а для системы координат $lg(\omega(x))=f(T)$ формула $lg(\omega(x)) = 10^{-\frac{h_x D}{h_a}}$, где h_x - расстояние ординаты рассчитываемой точки от оси абсцисс, мм; h_a - расстояние вершины графика от оси абсцисс, мм; D - количество единиц измерения, отложенных на ординате графика.

Расчеты для соединений с содержанием более и менее 10 % представлены в табл. 1.

Таблица 1

Материальный баланс компонентов равновесного состава фаз в системе FeO-Fe₂O₃-TiO₂-VF₂-20%C-1%CaF₂

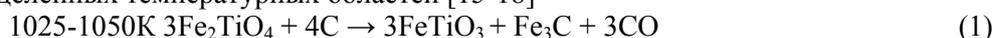
Т, К	1000				1075				1100				1375				1400			
	Массовая доля, %																			
Вещество	В-во	Fe	Ti	C	В-во	Fe	Ti	C	В-во	Fe	Ti	C	В-во	Fe	Ti	C	В-во	Fe	Ti	C
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Fe ₂ TiO ₄	52,20	26,08	11,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₃ C	19,62	18,31	-	1,31	33,27	31,05	0,0	2,22	47,34	44,18	-	3,16	47,34	44,18	-	3,16	47,34	44,18	-	3,16
FeTiO ₃	-	-	-	-	35,15	12,94	11,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO	8,10	-	-	3,47	16,21	-	-	6,95	22,96	-	-	9,87	26,12	-	-	11,19	27,72	-	-	11,88
CO ₂	6,19	-	-	1,69	1,98	-	-	0,54	2,24	-	-	0,61	0,29	-	-	0,08	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	19,02	-	11,40	-	-	-	-	19,02	-	-	11,40	-
V ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17,53	11,26
Ti ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaTiO ₃	0,67	-	0,23	-	0,67	-	0,23	-	0,67	-	0,23	-	0,68	-	0,24	-	0,73	-	0,26	-
CaF ₂	0,49	-	-	-	0,49	-	-	-	0,49	-	-	-	0,49	-	-	-	0,50	-	-	-
VF ₂ (c)	0,43	-	-	-	0,42	-	-	-	-	-	-	-	0,30	-	-	-	0,22	-	-	-
VF ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,11	-	-	-	0,22	-	-	-
TF ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C	13,53	-	-	13,53	9,71	-	-	9,71	6,45	-	-	6,45	5,57	-	-	5,57	4,56	-	-	4,56
Σ	101,23	44,39	11,41	20,00	97,9	44,01	11,32	20,00	99,49	44,18	11,63	20,00	99,92	44,18	11,64	20,00	98,82	44,18	11,52	20,00

Продолжение таблицы 1

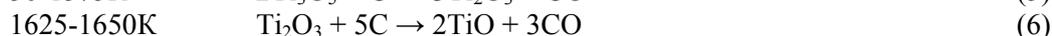
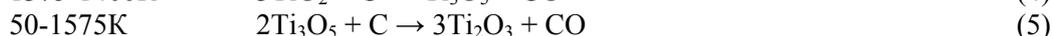
Т, К	1575				1650				1700				1800				2000				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Fe ₂ TiO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe ₃ C	47,34	44,18	-	-	3,16	47,34	44,18	-	3,16	47,34	44,18	-	3,16	47,34	44,18	-	3,16	47,34	44,18	-	3,16
FeTiO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO	29,43	-	-	-	12,61	31,99	-	-	13,71	31,56	-	-	13,53	31,73	-	-	13,60	32,00	-	-	13,71
CO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti ₃ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti ₂ O ₃	17,23	-	11,48	-	12,37	-	8,24	-	12,37	-	8,24	-	12,37	-	8,24	-	12,37	-	8,24	-	12,37
TiC	-	-	-	-	3,48	-	2,78	0,70	3,48	-	2,78	0,70	3,48	-	2,78	0,70	3,48	-	2,78	0,70	3,48
CaTiO ₃	1,01	-	0,35	-	1,25	-	0,44	-	1,56	-	0,54	-	1,52	-	0,53	-	1,35	-	0,47	-	0,47
CaF ₂	0,32	-	-	-	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VF ₂	0,43	-	-	-	0,43	-	-	-	0,43	-	-	-	0,43	-	-	-	0,43	-	-	-	0,43
TiF ₃	0,17	-	0,05	-	0,30	-	0,17	-	0,43	-	0,30	-	0,43	-	0,30	-	0,33	-	0,30	-	0,30
C	4,23	-	-	4,23	2,43	-	-	2,43	2,61	-	-	2,61	2,54	-	-	2,54	2,53	-	-	2,53	2,53
Σ	100,16	44,18	11,88	20,00	99,76	44,18	11,63	20,00	99,78	44,18	11,86	20,00	99,84	44,18	11,85	20,00	99,65	44,18	11,79	20,00	20,00

Каждому компоненту реакции проводится анализ по отдельным видам веществ со стехиометрическими коэффициентами данного уравнения. Такой способ дает возможность оценить полноту прохождения обсуждаемых реакций и выявить возможное присутствие иных возможных конкурирующих реакций. Так, в обсуждаемом примере в области температур 1000-1500K было выявлено влияние на предложенную реакцию равновесия $C + CO_2 = 2CO$ и учесть перераспределение углерода между веществами по указанному равновесию.

В целом, для показателей из табл. 1 были предложены следующие уравнения химических реакций для определенных температурных областей [15-18]



1100-1375 K продолжение смещения равновесия в сторону образования CO в системе



В качестве флюсов в исследуемом процессе металлизации использовалась известь, флюорит [19-20]. В различных температурных диапазонах результаты анализа представляют: в интервале 1000-1350K CaTiO₃ (0,67%), CaF₂ и VF₂ (0,43%) система находится в равновесном состоянии, с повышением температуры до 1700K содержание CaTiO₃ увеличивается больше чем в два раза (1,56%), а до 2000K снижается до 1,35%.

Для исследования и прогнозирования возможных реакций между микрокомпонентами и веществами – добавками в шихту были выполнены расчеты по содержанию химических элементов в различных фазах (табл. 3). Для исследуемой системы – это прежде всего содержание кальция, фтора и ванадия. В соответствии с рис. 1Б, кальций может находиться в соединениях CaF₂, TiF₃ и двух модификаций ванадия, в виде VF₂ в конденсированном (I) и неконденсированном (II) состоянии.

Таблица 3

Т, К	Молярные доли химических элементов в системе Fe ₂ O ₃ – FeO – TiO ₂ – V ₂ O ₅							
	Молярная доля Ca · 10 ³			Молярная доля F · 10 ³				
	в CaTiO ₃	в CaF ₂	Σ	в CaF ₂	в TiF ₃	в VF ₂ (I)	в VF ₂ (II)	Σ
1000	4,93	6,28	11,21	12,56	-	10,02	-	22,58
1350	4,93	6,28	11,21	12,56	-	9,80	-	22,36
1375	5,00	6,28	11,28	12,56	-	6,75	2,47	21,78
1400	5,37	6,28	11,65	12,56	-	4,95	4,95	22,46
1425	5,45	6,18	11,61	12,36	-	3,60	7,45	23,41
1550	6,91	4,48	11,39	8,96	3,99	-	9,67	22,62
1600	7,83	3,59	11,42	7,18	5,58	-	9,78	22,54
1650	9,19	2,18	11,37	4,36	8,58	-	9,67	22,03
1700	11,47	-	11,47	-	12,30	-	9,67	21,97
1800	11,18	-	11,18	-	12,30	-	9,67	21,97
1900	10,56	-	10,56	-	12,30	-	9,67	21,97
2000	9,93	1,50	11,49	-	9,43	-	9,67	22,18
Σ _{сред.}			11,32					22,39

Ванадий первоначально присутствует в шихте в виде V₂O₅ в количестве 0,5%, что в пересчете на мольную долю по ванадию в системе состоящей из титаномагнетитового концентрата и углерода (20,0%) составляет $4,4 \cdot 10^{-3}$.

Это количество сопоставимо со средней суммарной долей ванадия по термодинамическим расчетам равновесий (молярная доля $4,91 \cdot 10^{-3}$). Химия фторидов ванадия изучена недостаточно.

Поэтому для характеристики поведения ванадия мы ограничились констатацией того, что при температуре 1375-1475К произошел полный переход VF_2 из конденсированной фазы в неконденсированную. В пределах температур 1000-1500К кальций содержится в соединениях CaTiO_3 и CaF_2 , а в интервале температур 1500-1600К полностью переходит в соединения CaTiO_3 . Этому же диапазону температур эквимолекулярно соответствует процесс образования TiF_3 , весь фтор по этой реакции переходит от CaF_2 к TiF_3 и, следовательно, реакция проходит по суммарному уравнению: $\text{CaF}_2 + \text{TiO} \cdot 4\text{TiO}_2 \rightarrow 3\text{CaTiO}_3 + 2\text{TiF}_3$.

Эта реакция проходит одновременно с реакциями восстановления титана (реакция 5 и 6).

Область равновесного сосуществования веществ CaTiO_3 и TiF_3 составляет 1700-1900 К, в которых титан находится в разных степенях окисления. В системе $\text{CaTiO}_3 - \text{TiF}_3$ равновесие смещается справа налево и образующиеся оксиды титана начинают принимать участие в равновесии с образованием карбида титана TiC .

Выводы. Для системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - 20\% \text{C} - 1\% \text{CaF}_2$ предложен метод анализа графических материалов полученных при моделировании термодинамических уравнений с применением программных комплексов. Анализ материальных балансов изучаемой системы является основой для вывода достоверности уравнений химических процессов. Метод может быть использован при изучении других термодинамических систем в металлургии.

Список литературы

1. Губин Г.В. Современное состояние мирового и внутреннего рынка титана / Г.В. Губин, Т.А. Олейник, Ф.Г. Татарин // Разраб. рудн. месторожд. труды. - Кривой Рог КТУ, 2006.- Вып. - С. 100-105.
2. Садыхов Г.Б., Резниченко В.А., Карязин И.А., Наумова Л.О. О научных основах комплексного использования титаномагнетитов // Металлы.
3. Асанов А.В. Твердофазная металлизация железо-ванадиевых концентратов, получаемых из титаномагнетитовых руд / А.В. Асанов, А.В. Рошин, В.Е. Рошин // Вестник ЮУрГУ. Серия "Металлургия". - 2010. - Вып.14. - №13 (189) - С. 32 - 36.
4. Пашкеев И.Ю. Планирование физико химического эксперимента и обработка его результатов: Учеб. пособие / И.Ю. Пашкеев, Ю.С. Кузнецов. - Челябинск: Изд-во ЧПИ, 1990. - 68 с.
5. Ахназарова С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. - М.: Высшая школа, 1978 - 319 с.
6. Майоров Л.А. Новый подход к технологии карботермического восстановления титаномагнетита / Материалы научной конференции «Научно-практические проблемы химии и технологии комплексного использования минерального сырья Кольского полуострова» // Апатиты, 2007.- С. 95-100.
7. Губин Г.В., Олейник Т.А. Особенности переработки титаномагнетитовых концентратов, как сырья для металлургической промышленности / Теория и практика производства чугуна // Труды международной научно-технической конференции, посвященной 70-летию КГТМК "Криворожсталь". 2004. - С. 210-213.
8. Ровкушин В.А., Боковиков Б.А., Братчиков С.Г. Бескоксовая переработка титановых руд. - М.: Металлургия, 1985. - 247 с.
9. Майоров Л.А. Изучение формирования и разделения металлической и шлаковой фаз в процессе карботермического восстановления титаномагнетитового концентрата.- Автореферат. - Апатиты, 2010. - 23 с.
10. Асанов А.В., Бухарина В.Е., Мальков Н.В. Термодинамический анализ восстановления компонентов Южно-Уральских титаномагнетитов. Современные проблемы электрометаллургии стали: материалы международной конференции. - Челябинск: изд-во ЮУрГУ, 2007. -141 - 144 с.
11. Рошин А.В. Химическое взаимодействие твердого углерода с твердыми вкрапленными рудами / А.В. Рошин, В.Е. Рошин // Известия РАН Металлы. - 2003. - № 4 - С 3-9.
12. Рошин А.В. Место протекания химической реакции и место выделения металлов при "быстром" и "медленном" восстановлении из их оксидов / А.В. Рошин, В.Е. Рошин, А.В. Речкалова // Вестник ЮУрГУ. Серия "Металлургия". - 2009. - Вып. 2 - № 2 (18). - С. 30-36.
13. Майоров Л.А., Серба В.И., Фрейдин Б.М. Закономерности восстановления титаномагнетита и ильменита // Материалы науч.-техн. Конференции «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2008. - 111с.
14. Гармате В.А., Петрунько А.И., Галицкий Н.В. Титан. - М.: Металлургия 1983.- 559 с.
15. Рысс М.А. Производство ферросплавов. - М.: Металлургия, 1985. - 244 с.
16. Резниченко В.А., Шабалин Л.И. Титаномагнетиты, месторождения, металлургия, химическая технология. - М.: Наука, 1986 г.
17. Резниченко В.А., Шабалин Л.И. Электротермия титановых руд. - М.: Наука, 1969. - 207 с.
18. Гасик М.И., Лепишев Н.П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов. - М., 1999.-766 с.
19. Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А., Шаврин С.В. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. - М.: Металлургия, 1997. - 431 с.
20. Садыхов Г.Б., Наумова Л.О., Резниченко В.А., Карязин И.А. Влияние соды на фазовые превращения при восстановлении титаномагнетитового концентрата водородом // Металлы. - 1994. № 1. - С. 9 - 16.

Рукопись поступила в редакцию 19.03.14