

**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](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](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.

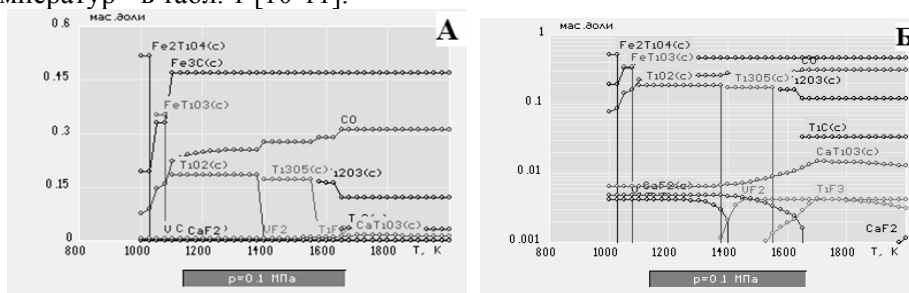
**Проблема и ее связь с научными и практическими задачами.** Рациональная и комплексная переработка минерального сырья, была и есть одной из важных и сложных проблем. Для Украины представляет большой интерес разработка технологии переработки отечественных месторождений титаномагнетитовых руд. Одним из 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 исследований 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO - TiO<sub>2</sub> - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 20 %C - 1% CaF<sub>2</sub>. 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-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20%C-1%CaF<sub>2</sub>  
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-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-20%C-1%CaF<sub>2</sub>

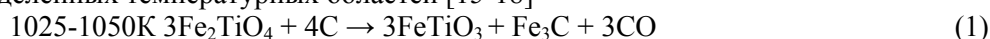
Т, К	1000				1075				1100				1375				1400			
	Массовая доля, %																			
Вещество	В-во	Fe	Ti	C	В-во	Fe	Ti	C	В-во	Fe	Ti	C	В-во	Fe	Ti	C	В-во	Fe	Ti	C
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	52,20	26,08	11,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe <sub>3</sub> 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 <sub>3</sub>	-	-	-	-	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 <sub>2</sub>	6,19	-	-	1,69	1,98	-	-	0,54	2,24	-	-	0,61	0,29	-	-	0,08	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	19,02	-	11,40	-	19,02	-	11,40	-	-	-	-	-
Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17,53	-	11,26	-
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiC	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaTiO <sub>3</sub>	0,67	-	0,23	-	0,67	-	0,23	-	0,67	-	0,23	-	0,68	-	0,24	-	0,73	-	0,26	-
CaF <sub>2</sub>	0,49	-	-	-	0,49	-	-	-	0,49	-	-	-	0,49	-	-	-	0,50	-	-	-
VF <sub>2</sub> (c)	0,43	-	-	-	0,42	-	-	-	-	-	-	-	0,30	-	-	-	0,22	-	-	-
VF <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,11	-	-	-	0,22	-	-	-
TiF <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
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

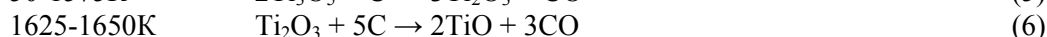
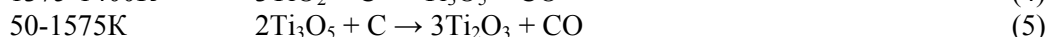
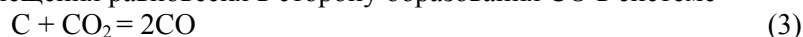
Т, К	1575				1650				1700				1800				2000				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Fe <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe <sub>3</sub> C	47,34	44,18	-	-	3,16	47,34	44,18	-	3,16	47,34	44,18	-	3,16	47,34	44,18	-	3,16	47,34	44,18	-	3,16
FeTiO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO	29,43	-	-	-	12,61	31,99	-	-	13,71	31,56	-	-	13,53	31,73	-	-	13,60	32,00	-	-	13,71
CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>3</sub>	1,01	-	0,35	-	1,25	-	0,44	-	1,56	-	0,54	-	1,52	-	0,53	-	1,35	-	0,47	-	0,70
CaF <sub>2</sub>	0,32	-	-	-	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
VF <sub>2</sub>	0,43	-	-	-	0,43	-	-	-	0,43	-	-	-	0,43	-	-	-	0,43	-	-	-	0,43
TiF <sub>3</sub>	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 CaTiO<sub>3</sub> (0,67%), CaF<sub>2</sub> и VF<sub>2</sub> (0,43%) система находится в равновесном состоянии, с повышением температуры до 1700K содержание CaTiO<sub>3</sub> 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 CaF<sub>2</sub>, TiF<sub>3</sub> и двух модификаций ванадия, в виде VF<sub>2</sub> в конденсированном (I) и неконденсированном (II) состоянии.

Таблица 3

Т, К	Молярные доли химических элементов в системе Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – FeO – TiO <sub>2</sub> – V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							
	Молярная доля Ca · 10 <sup>3</sup>			Молярная доля F · 10 <sup>3</sup>				
	в CaTiO <sub>3</sub>	в CaF <sub>2</sub>	Σ	в CaF <sub>2</sub>	в TiF <sub>3</sub>	в VF <sub>2</sub> (I)	в VF <sub>2</sub> (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 <sub>ср.</sub>			11,32					22,39

Ванадий первоначально присутствует в шихте в виде V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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  $\text{VF}_2$  из конденсированной фазы в неконденсированную. В пределах температур 1000-1500К кальций содержится в соединениях  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{CaF}_2$ , а в интервале температур 1500-1600К полностью переходит в соединения  $\text{CaTiO}_3$ . Этому же диапазону температур эквимолекулярно соответствует процесс образования  $\text{TiF}_3$ , весь фтор по этой реакции переходит от  $\text{CaF}_2$  к  $\text{TiF}_3$  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  $\text{CaTiO}_3$  и  $\text{TiF}_3$  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  $\text{TiC}$ .

**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. Бескоксая 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