

Рис. 12. С давлением

Из графиков на рисунках 11,12 видно, что до 6 моды раздвижность гидростойки не влияет на частоты, влияние здесь оказывает предварительное нагружение. А далее, в зависимости от положения ступени 1 и ступени 2 гидроцилиндра меняется количество мод и значения их частот.

Литература.

1. Буялич Г.Д., Воеводин В.В., Увакин С.В. Расчет на прочность сварных деталей в Autodesk Inventor 2014 / Буялич Г.Д., Воеводин В.В., Увакин С.В. // Инновации в технологиях и образовании сборник статей участников VII Международной научно-практической конференции : в 4 частях. Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева Великотырновский университет им. Святых Кирилла и Мефодия Филиал КузГТУ в г. Белово Высшая школа агробизнеса и развития регионов, Пловдив. Белово, Велико-Тырново, 2014. С. 121-125.
2. Буялич, Г. Д. Определение деформаций рабочего цилиндра шахтной гидростойки / Г. Д. Буялич, В. В. Воеводин // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – Кемерово, 2000. – № 6. – С. 70–71.
3. Autodesk Inventor 2013 и Inventor LT 2013. Основы. Официальный учебный курс / Пер. с англ. Л. Талхина. – М. : ДМК Пресс, 2013. – 344 с.: ил.
4. Буялич, Г. Д. Оценка точности конечно-элементной модели рабочего цилиндра гидростойки крепи / Г. Д. Буялич, В. В. Воеводин, К. Г. Буялич // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2011. – Отд. вып. 2 : Горное машиностроение. – С. 203–206.
5. Буялич, Г. Д. Оценка точности конечно-элементной модели рабочего цилиндра гидростойки крепи / Г. Д. Буялич, В. В. Воеводин, К. Г. Буялич // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2011. – Отд. вып. 2 : Горное машиностроение. – С. 203–206.
6. Буялич, Г. Д. Выбор параметров конечно-элементной модели при расчете силовых гидроцилиндров / Г. Д. Буялич, В. В. Воеводин, К. Г. Буялич // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – Отд. вып. 2 : Перспективы развития горно-транспортного оборудования. – С. 84–87.

**ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЗОВАННЫХ ПРОДУКТОВ  
ПУТЕМ ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ**

*О.И. Нохрина, д.т.н., проф., И.Д. Рожихина, д.т.н., проф., И.Е. Ходосов аспирант  
Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского*

*Томского политехнического университета*

*652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26*

*Сибирский государственный индустриальный университет*

*654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42, тел. (3843)-74-86-14*

*E-mail: Khodosov@mail.ru*

Перспективным сырьем для производства высококачественных сталей является, так называемое, железо прямого восстановления, которое получают путем внедоменного передела железосодержащего сырья. Технологии производства металлизированных продуктов развиваются и совершенствуются с 60-х годов прошлого столетия, и к настоящему времени объем производства железа прямого восстановления достиг 76 млн. т. в год. В России и в мире железо прямого восстановления в основ-

ном получают с использованием в качестве восстановителя конвертированного природного газа. Гранулированную железную руду подают в печь шахтного типа, где при температурах, не превышающих температур плавления материалов, происходит восстановление оксидов железа. Применение природного газа приводит к удорожанию стоимости железа и ограничивает развитие данных технологий в регионах, где природный газ является дефицитным. Снижение потребления природного газа возможно при его замене углем. В настоящее время до 8 % произведенного в мире железа прямого восстановления осуществляется с использованием угля. Существуют разные технологические предложения использования угля для получения металлизированных продуктов, при этом нет единой технологии, получившей широкое промышленное распространение.

Процессы твердофазного восстановления железа из оксидов железных руд с использованием в качестве твердого углеродистого восстановителя угля не имеют однозначной оценки, что связано с многокомпонентностью системы и одновременным протеканием восстановительных реакций с участием твердого углерода и газообразных продуктов. Следует учитывать, что в процессах твердофазного восстановления одновременно развиваются реакции как прямого, так и косвенного восстановления железа из оксидов железных руд [1].

Актуальной является работа по исследованию и разработке энергоэффективной технологии комплексной переработки железосодержащего сырья и углей с целью получения металлизированных материалов, пригодных для использования при выплавке сталей ответственного назначения [2].

При проведении исследований в качестве железосодержащего сырья использовали железную руду (Таштагольского железорудного месторождения) и железорудный концентрат, полученный путем обогащения руды. В качестве твердых углеродистых восстановителей применяли коксовый орешек и угли разных технологических марок (уголь бурый марки – Б2; уголь длиннопламенный марки – Д; уголь слабоспекающийся марки – СС; уголь тощий марки – ТО). Составы используемых материалов и технический анализ восстановителей приведены в таблицах 1-3.

Таблица 1

Фазовый состав исходной железной руды	
Много:	гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
Присутствует:	магнетит ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), гетит ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), кварц ( $\text{SiO}_2$ ), каоленит ( $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ )
Немного:	хлорид железа, полевошпат

Таблица 2 - Химический состав железосодержащих материалов

Химический состав железной руды, % масс.							
$\text{Fe}_{\text{общ}}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	S	влага
52,3	19,15	3,31	0,072	0,94	0,76	0,42	5,78
Химический состав железорудного концентрата, % масс.							
61,2	7,92	2,41	0,02	1,96	2,31	0,41	6,27

Таблица 3 - Технический анализ восстановителей

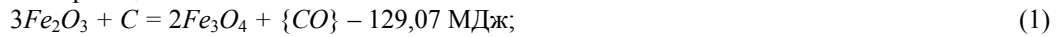
Восстановитель	Характеристика			
	Содержание [C] в рабочей массе, %	$A^d$ (зола), %	$V^{\text{daf}}$ (летучие), %	$W^f$ (влага), %
Уголь – Б2	49,1	7,83	46,7	24,7
Уголь – Д	55,6	5,64	43,5	10,4
Уголь – СС	70,2	6,41	24,3	6,7
Уголь – ТО	76,3	8,34	15,2	5,1
Кокс	84,4	12,3	1,3	1,2

Исследования включали термодинамическое моделирование процессов твердофазного восстановления железа из оксидов железных руд с использованием программного комплекса «Терра», разработанного в Московском государственном техническом университете им. Н.Э. Баумана [3].

Процесс восстановления железа из оксидов железных руд согласно принципу Байкова протекает ступенчато:



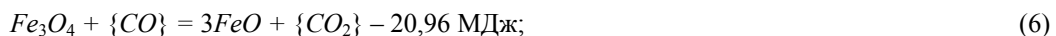
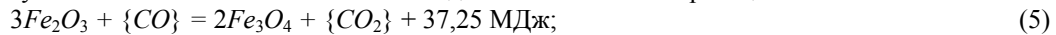
Применение углей в качестве восстановителей связано с развитием процессов прямого и косвенного восстановления. Прямое восстановление оксидов железа твердым углеродом происходит в соответствии с реакциями:



Согласно [1] при наличии твердого углеродистого восстановителя взаимодействие между оксидами железа и углеродом осуществляется при участии газовой фазы, которая регенерируется углеродом по реакции газификации:



Термическое разложение угля сопровождается образованием газообразных продуктов, которые участвуют в восстановлении железа из оксидов в соответствии с реакциями:



Термодинамическое моделирование включало в себя исследование на модельной элементарной системе и исследование процесса восстановления железа из руды оксидов железной руды с применением углей различных технологических марок.

Модель элементарной системы с поэлементным составом  $Fe-C-O$ , формировали путем задания исходного состава смеси в виде 1 моля оксида  $Fe_2O_3$  и количества молей углерода и кислорода, которые варьировались соответственно параметрами  $n$  и  $m$  ( $Fe_2O_3 + nC + mO$ ). При моделировании процессов осуществлялось решение следующих задач: определение температуры и количества углерода, обеспечивающих полное восстановление железа; определение оптимального значения показателя  $a^*$  (показатель  $a^* = m/n$  – отношение количества кислорода к количеству углерода в системе). На рисунке 1 приведена зависимость абсолютного содержания компонентов газовой (а) и конденсированной фазы (б) от параметра  $a^*$ .

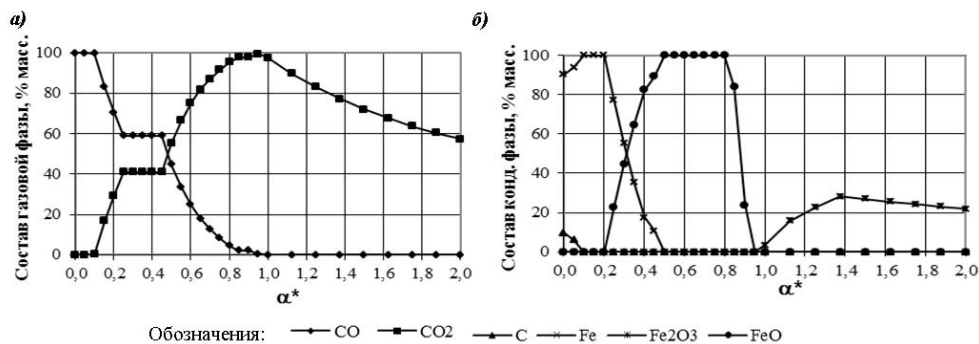


Рис. 1. Термодинамическое моделирование в системе  $Fe-C-O$   
а – состав газовой фазы в зависимости от значения  $a^*$ ; б – компоненты конденсированной фазы в зависимости от значения  $a^*$ .

Анализ результатов расчета показал наличие трех областей. Восстановительная область существует при значениях  $a^* < 0,2$ . Переходная область характеризуется снижением концентрации восстановленного железа до полного исчезновения и ростом содержания  $FeO$  в конденсированной фазе. Окислительная область начинается при  $a^* = 0,5$ , когда в конденсированной фазе полностью исчезает железо. При  $a^* = 0,95$  в газовой фазе полностью исчезает  $CO$ , а в конденсированной –  $FeO$ . Таким образом, в результате исследования окислительно-восстановительных условий в системе  $Fe-C-O$  выявлены границы восстановительной, переходной и окислительной областей и соответствующие им значения  $a^*$ . Наилучшим условиям для восстановления железа соответствует значение показателя  $a^* < 0,2$  [4].

Термодинамическое моделирование процессов твердофазного восстановления железа из оксидов руды с применением углей разных технологических марок проводили с учетом элементного, оксидного составов углеродистых восстановителей (таблицы 4,5) и составов газов, образующихся при нагреве восстановителей (таблица 6) [5,6,7].

Таблица 4

Восстановитель	Элементный состав восстановителей				
	Элементный анализ на горючую массу, %				
	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$N^{daf}$	$O^{daf}$	$S^{daf}$
Уголь - 2Б	70,41	3,88	0,98	22,58	1,15
Уголь - Д	72,02	6,12	1,74	20,12	0,34
Уголь - СС	85,30	4,78	2,16	6,52	0,14
Уголь - ТО	90,79	3,96	2,93	2,16	0,31
Кокс	96,97	0,56	1,42	0,56	0,51

Таблица 5

Восстановитель	Оксидный состав золы восстановителей, %						
	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$CaO$	$MgO$	$P_2O_5$	$SiO_2$	S
Уголь - 2Б	10,30	5,40	45,30	5,90	0,20	26,90	0,68
Уголь - Д	8,17	25,60	9,70	3,70	1,80	50,00	0,61
Уголь - СС	17,46	26,55	1,2	1,58	0,5	51,1	0,02
Уголь - ТО	16,4	25,01	5,38	1,66	-	45,2	0,06
Кокс	13,12	23,72	5,15	1,76	0,69	47,9	0,02

Таблица 6

Восстановитель	Состав газа при нагреве восстановителя до 1173 К					
	Состав газа, %					
	$CO_2$	$CO$	$H_2$	$CH_4$	$O_2$	$N_2$
Уголь - 2Б	10,21	5,42	44,30	5,90	0,20	-
Уголь - Д	8,17	25,60	50,24	3,70	1,80	-
Уголь - СС	3,54	7,15	56,35	3,1	0,5	2,45
Уголь - ТО	1,35	8,26	67,3	2,35	0,5	4,2
Кокс	13,12	23,72	5,15	1,76	0,69	-

Результаты моделирования процессов твердофазного восстановления железа с использованием в качестве восстановителя угля позволили определить зависимости степени восстановления железа и состава газовой фазы от расхода угля каждой технологической марки. На рисунке 2, а представлены зависимости состава и объема газовой фазы, образующейся в результате выделения летучих компонентов при нагреве длиннопламенного угля. Зависимость степени восстановления и состава газовой фазы от расхода длиннопламенного угля при восстановлении 100 кг руды представлены на рисунке 2, б.

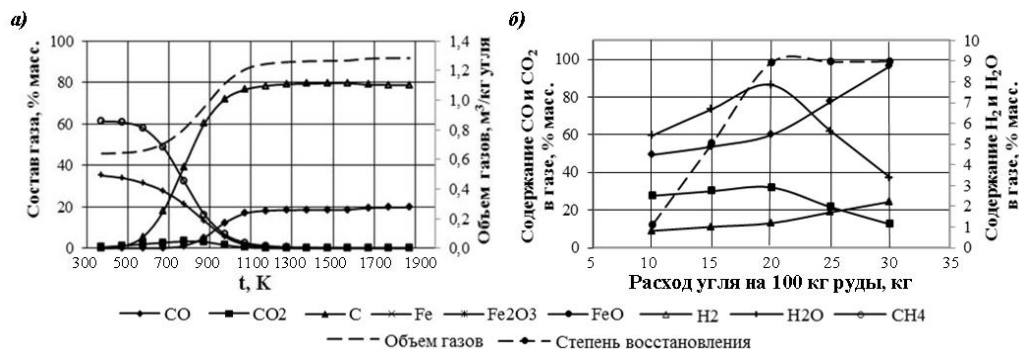


Рис. 2. Термодинамическое моделирование процессов твердофазного восстановления оксидов железа длиннопламенным углем: а – зависимость состава и объема газовой фазы от температуры; б – зависимость степени восстановления и состава газовой фазы от расхода длиннопламенного угля при восстановлении 100 кг руды

Исследования включали проведение высокотемпературных лабораторных экспериментов. Полученные в результате моделирования значения расходов восстановителей, соответствующие наиболее высокой степени восстановления, были использованы при изготовлении рудо-угольных композиций. Предварительно компоненты подвергали дроблению и последующему отсеvu нужных фракций, после чего в заданных соотношениях руды и восстановителя композиции усреднялись и подвергались брикетированию. Полученные брикеты помещали в графитовый тигель и закрывали крышкой. Тигель с брикетами вводили в горячую зону печи сопротивления нагретой до температур эксперимента и оставляли на время изотермической выдержки. Для проведения экспериментов была выбрана температура изотермической выдержки 1173 К при времени выдержки 90 мин. В полученных в результате экспериментов металлизированных материалах методами химического анализа определяли содержание  $Fe_{общ}$ ,  $Fe_{мет}$ , расчетным путем определяли степень металлизации -  $\varphi_{мет}$ , согласно формулы:

$$\varphi_{мет} = Fe_{мет}/Fe_{общ} \times 100 \quad (11)$$

где  $Fe_{мет}$  – содержание железа металлического, %;

$Fe_{общ}$  – содержание железа общего (сумма окисленного и металлического железа), %.

Наиболее высокая степень металлизации (близкая к 97 %) была получена при применении рудо-угольных брикетов, в которых количество восстановителя соответствовало значению, полученному в результате термодинамического моделирования (рисунок 2, б).

Влияние физико-химических свойств углеродистых восстановителей на процессы твердофазного восстановления изучали путем проведения кинетических исследований [8]. Эксперименты проводили с применением метода периодического взвешивания в печи сопротивления при температурах 1273, 1373, 1473 К и продолжительности изотермической выдержки 90 мин. Расчет степени восстановления при построении кинетических кривых проводили с учетом потери массы навески с поправками на содержание в смеси влаги и улета летучих. Критерием 100 % восстановления считали потерю навески массы, соответствующей суммарному образованию монооксида углерода по реакциям - 1, 2, 3. Результаты экспериментов, полученные при использовании в качестве восстановителей коксового орешка, слабоспекающегося, длиннопламенного и бурого углей при разных температурах изотермической выдержки представлены на рисунке 3.

Из приведенных зависимостей следует, что через 60 мин изотермической выдержки при температуре 1473 К имеет место наибольшая степень восстановления у брикетов, составленных с использованием в качестве восстановителя длиннопламенного угля. Полученный материал содержит  $Fe_{мет}$  – 83 %, при  $\varphi_{мет}$  – 96 %. В результате изотермической выдержки при температуре 1373 К в течение 60 мин. наибольшая степень восстановления у брикетов, составленных с использованием в качестве восстановителя бурого угля. Полученный материал содержит  $Fe_{мет}$  – 67 %, при  $\varphi_{мет}$  – 97 %. В результате изотермической выдержки при 1273 К в течение 60 мин наибольшая степень восстановления наблюдается у брикетов, составленных с использованием в качестве восстановителя бурого угля. Полученный материал содержит  $Fe_{мет}$  – 50 %, при  $\varphi_{мет}$  – 97 %. Из рисунка 3 видно, что интенсивность протекания процессов твердофазного восстановления железа из оксидов железных руд зависит не только от вещественного состава используемых железо- и углеродсодержащих компонентов, но и от их физико-химических свойств.

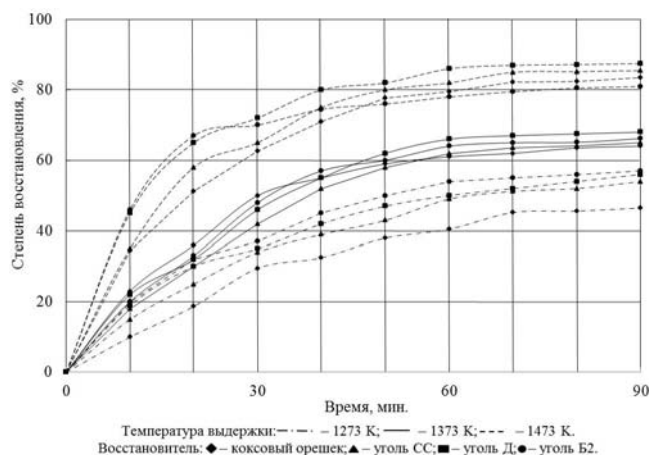


Рис. 3. Зависимость степени восстановления от времени изотермической выдержки

Исследования процессов термического разложения восстановителей проводили методом периодического взвешивания навески, помещенной в печь сопротивления, при постоянном нагреве печи от 300 до 1200 К. При проведении экспериментов использовали фракции углей соответствующие используемым при изготовлении рудо-угольных брикетов. Для создания условий недостатка кислорода в печь подавали нейтральный газ аргон с расходом 50 мл/мин. Потерю массы навески фиксировали с интервалом 50 К. Обработанные результаты экспериментов приведены на рисунке 4.

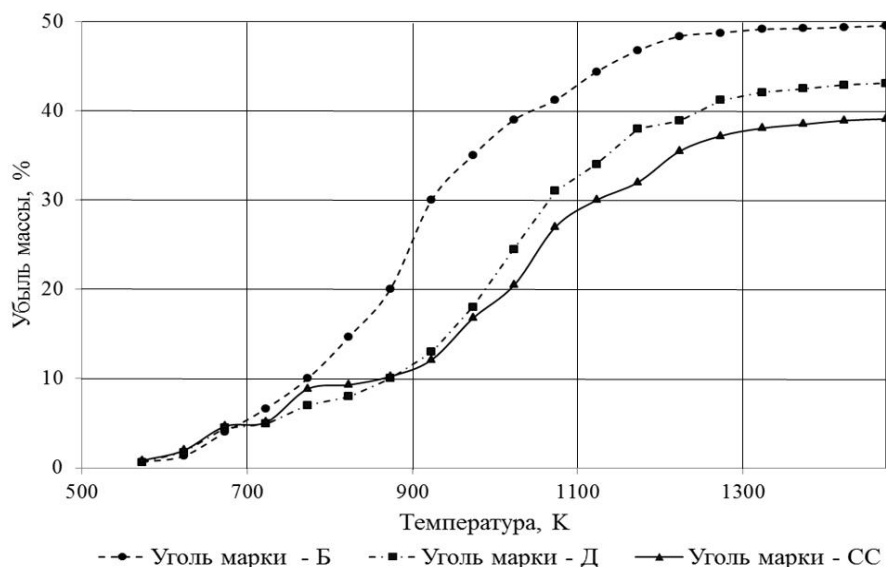


Рис. 4. Зависимость потери массы углей разных технологических марок от температуры

Из приведенных зависимостей следует, что термическое разложение углей разных технологических марок протекает по-разному. Термическое разложение бурых углей начинается при температурах ниже, чем термическое разложение каменных. Количество газообразных продуктов, выделяющихся при термическом разложении бурого угля, существенно больше, чем при разложении длиннопламенного и слабоспекающегося. Процесс термического разложения слабоспекающихся углей протекает менее интенсивно в сравнении с остальными рассматриваемыми марками угля [9].

Выводы. В результате исследований создана термодинамическая модель процесса получения металлизированных продуктов путем твердофазного восстановления железа из оксидов железных руд с использованием в качестве восстановителя угля. Применение модели позволяет определять оптимальные расходы углей разных технологических марок при получении металлизированных продуктов с заданным составом и степенью металлизации. В ходе проведенных исследований также получены сведения о влиянии физико-химических свойств разных углеродистых восстановителей на интенсивность протекания восстановительных процессов. Полученные данные могут быть использованы при разработке технологии совместной переработки железосодержащего сырья и углей с целью получения высококачественных металлизированных материалов.

#### Литература.

1. Юсфин Ю.С. Металлургия железа / Ю.С. Юсфин, Н.Ф. Пашков — М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. — 464 с.
2. Ходосов И.Е. Получение чистого железа путем внедоменной переработки железных руд и углей Кузбасса / И.Е. Ходосов, О.И. Нохрина // Инновационный конвент «Кузбасс: образование, наука, инновации»: материалы Инновационного конвента. — Новокузнецк, 2014. — С. 378–380.
3. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г. Применение ЭВМ для термодинамических расчётов металлургических процессов. — М.: Наука, 1982. — 32 с.
4. Рыбенко И.А. Разработка методики и системы расчета вариантов технологий непрерывного получения металла в агрегатах струйно-эмульсионного типа: дис. канд. техн. наук : 05.16.02 : защищена 28.03.00 : утв. 14.06.00 / Рыбенко Инна Анатольевна. — Новокузнецк, 2000. — 165 с.
5. Мизин В.Г., Серов Г.В. Углеродистые восстановители для ферросплавов. М. Металлургия 1976г. 272 с
6. Штумпф Г.Г. Физико-технические свойства горных пород и углей Кузнецкого бассейна: Справочник / Г.Г. Штумпф, Ю.А. Рыжков, В.А. Шаламанов, А.И. Петров. — М.: Недра, 1994. — 447 с.

7. Гасик М.И. Теория и технология производства ферросплавов / М.И. Гасик. – М.: Металлургия, 1988. – 784 с
8. Амдур А.М. Кинетика восстановления железорудного концентрата углем / А.М. Амдур, А.М. Потапов, А.Л. Разницина, М. Лхамсупен // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия – 2012. – № 8. – С. 17–20.
9. Альтернативные углеродосодержащие материалы в восстановительных процессах получения марганцевых, хромистых сплавов и металлизированного железа / Рожихина И.Д., Романенко Ю.Е., Лазаревский П.П., Ходосов И.Е. // В сборнике трудов XVIII Всероссийской научно-практической конференции «Металлургия: технологии, управление, инновации, качество» / под ред. Е.В. Протопопова. – Новокузнецк, 2014. – С. 128–134.

### СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОБОРИДА ТИТАНА

*К.А. Ефимова, аспирант, Г.В. Галевский, д.т.н., профессор, В.В. Руднева, д.т.н., профессор  
Сибирский государственный индустриальный университет  
654007, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42, тел. (3843)-74-89-13  
E-mail: kafcmet@sibsiu.ru*

#### **Введение.**

Диборид титана  $TiB_2$  – синтетический сверхтвердый, тугоплавкий, жаропрочный, износостойкий материал, востребованный для производства керметов, огнеупоров, защитных покрытий различного назначения. Сравнительно новым и значительным по объему направлением является применение его в электролитическом производстве алюминия в качестве компонента смачиваемого покрытия катодов электролизеров, защищающего их от разрушающего воздействия криолитоглиноземного расплава [1,2]. Для получения такого покрытия готовится водная суспензия, содержащая 68 – 70% твердого (90% -  $TiB_2$ , 10% -  $Al_2O_3$ ). Физическая и химическая связь между коллоидными частицами  $Al_2O_3$  и частицами  $TiB_2$  в суспензии приводит к образованию вязкоэластичного желеподобного состояния. Такой материал не выделяет воду и ведет себя после сушки как твердый. Суспензию наносят распылением или окрашиванием с промежуточной сушкой воздухом после нанесения каждого слоя. Общая продолжительность сушки составляет 24 часа. Покрытие толщиной 1.0-2.0 мм обеспечивает смачивание катода алюминием, имеет высокое сопротивление внедрению натрия, одновременно сочетает достаточную твердость, прочность на изгиб, износостойкость, сцепление с основой, способствует снижению катодного падения напряжения и повышению катодного выхода алюминия по току.

В зарубежной практике алюминиевого производства материалы для защитных катодных покрытий алюминиевых электролизеров поставляются фирмой «МОЛТЕК» и имеют торговые марки ТИНОР А, ТИНОР М и утолщенный ТИНОР. При толщине покрытия 1 мм расход  $TiB_2$  составляет 2.3 кг/м<sup>2</sup> поверхности катода [2], что свидетельствует о необходимости дальнейшего развития технологической базы его производства. В настоящее время основным способом получения  $TiB_2$  для смачиваемых катодных покрытий является самораспространяющийся высокотемпературный синтез [3]. Однако этот способ при относительной простоте технологического решения малопроизводителен и позволяет получать  $TiB_2$  в виде достаточно крупного порошка с частицами размерного диапазона 3-10 мкм. Есть основания предполагать, что введение  $TiB_2$  в состав суспензии в виде более тонкого порошка с размером частиц, меньше или сопоставимым с размером частиц  $Al_2O_3$  (0.1-1 мкм), будет способствовать повышению физико-механических и защитных свойств покрытия.

#### **Цель исследования.**

В связи с этим целью настоящего исследования является разработка научных и технологических основ плазменного синтеза диборида титана, его физико-химическая аттестация, определение основных технологических показателей предлагаемого способа получения.

#### **Плазменный синтез и характеристики диборида титана.**

По результатам моделирования взаимодействия сырьевого и плазменного потоков осуществлен выбор порошкообразного сырья и газов – восстановителя и теплоносителя, характеристики которого приведены в табл. 1.