

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**Запорізький національний університет**

# **МЕТАЛУРГІЯ**

**Випуск 1**

**Видається з 1998 року**

**Свідоцтво про державну реєстрацію,  
серія КВ № 23926-13766ПР від 23.04.2019р**

**Засновник та видавець: Запорізький національний університет**



Видавничий дім  
«Гельветика»  
2021

*Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації  
серія КВ № 23926-13766ПП від 23.04.2019 р.*

*Друкується за рішенням Вченої ради Запорізького національного університету  
(протокол № 11 від 23.06.2021 р.)*

## РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

**Скачков В.О.**, д-р техн. наук, професор (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя), **головний редактор**

**Бережна О.Р.**, канд. техн. наук, доцент (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)

**Бурбелко А.О.**, д-р техн. наук, професор (AGH University of Science and Technology Faculty of Foundry Engineering, м. Краків, Польща)

**Верховлюк О.М.**, д-р техн. наук, професор (Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАНУ, м. Київ, Україна)

**Гіржон В.В.**, д-р фіз.-мат. наук, професор (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)

**Григор'єв С.М.**, д-р техн. наук, професор (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)

**Гридин О.Ю.**, д-р техн. наук, професор (Падеборнський університет, м. Падерборн, Німеччина)

**Гришак В.З.**, д-р техн. наук, професор, (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)

**Критська Т.В.**, д-р техн. наук, професор, (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)

**Луньов В.В.**, д-р техн. наук, професор (Національний університет «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна)

**Максименко А.Л.**, д-р техн. наук, ст. наук. співробітник (Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ, Україна)

**Пазюк М.Ю.**, д-р техн. наук, професор (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)

**Панов В.С.**, д-р техн. наук, професор (Національний дослідний технологічний університет «МІСІС», м. Москва, Росія)

**Рудь В.Д.**, д-р техн. наук, професор (Луцький національний технічний університет, м. Луцьк, Україна)

**Терновий Ю.Ф.**, д-р техн. наук, професор (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)

**Фролов Г.О.**, д-р техн. наук, ст. наук. співробітник (Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ, Україна)

**Чейлітко А.О.**, д-р техн. наук, доцент (Запорізький національний університет, м. Запоріжжя, Україна)

Відповідальні секретарі

**Воляр Р.М.**, канд. техн. наук, доцент

**Воденнікова О.С.**, канд. техн. наук, доцент

Веб-сайт видання: <http://metal.journalsofznu.zp.ua>

Збірник включений до Переліку наукових фахових видань України, **категорія «Б»** зі спеціальностей 131, 132, 133, 134, 135, 136 (наказ МОН України від 02.07.2020 № 886).

М 540 **МЕТАЛУРГІЯ** / Гол. ред. В. О. Скачков. – Запоріжжя : ЗНУ, 2021. – Вип. 1. – 92 с.  
**ISSN 2071-3789**

Розглянуто теоретичні й технологічні проблеми чорної та кольорової металургії: підготовка залізорудної шихти, удосконалення сталеплавильного виробництва, одержання дисперсних порошків карбідів металів IV–VI груп з іонних розплавів, а також вилучення та переробка літійу й інших металів зі скрапу відпрацьованих літєвих акумуляторів. Обговорено питання одержання вуглецевих композитів, металургійної теплотехніки, прокатного виробництва, автоматизації виробничих процесів, механічного обладнання металургійних підприємств, сучасного стану та прогнозів розвитку світового та українського ринку нанопорошків, а також охорони праці у металургії.

Збірник призначений для наукових і науково-педагогічних працівників, аспірантів і студентів металургійних спеціальностей закладів вищої освіти, інженерно-технічних працівників металургійної галузі.

Іл. 32. Табл. 18. Бібліогр. 240 назв.

УДК 669.1+669.2/8

ББК 34.3

© Автори статей, 2021

© Запорізький національний університет, 2021

## ЗМІСТ

<b>Pazyuk M., Mnykh A., Ovchinnikova I., Kuris Y.</b> Conformities to law of forming layer for polydisperse pellet charge on sinter belt.....	4
<b>Мних А.С., Пазюк М.Ю., Овчинникова І.А., Барішенко О.М.</b> Вдосконалення підготовки твердого палива до теплової обробки агломераційної шихти.....	12
<b>Харченко О.В., Лічконенко Н.В.</b> Диференціальні коефіцієнти засвоєння в системах контролю сталеплавильного виробництва.....	20
<b>Григор'єв С.М., Скачков В.О., Бережна О.Р., Аніщенко В.П.</b> Фізико-хімічні властивості легованих металургійних відходів як вторинної ресурсозберігальної речовини.....	31
<b>Павлов В.В., Скачков В.О., Янко Т.Б.</b> Гідрування активованого губчастого титану.....	38
<b>Скачков В.О., Карпенко Г.В., Нестеренко Т.М., Кириченко О.Г., Румянцев В.Р., Воляр Р.М.</b> Експериментально-розрахункове дослідження процесу карбонізації низькощільних вуглецевих композитів за термохімічного змінювання їх компонентів.....	45
<b>Сапронов О.О., Чернявська Т.В., Сапронова Г.В., Соценко В.В., Антоніо Б.</b> Дослідження структури модифікованої фталімідом епоксидної матриці методом ІЧ-спектрального аналізу.....	53
<b>Ніколаєнко А.М.</b> Прогнозування температури металу під час виробництва алюмінієвої катанки.....	60
<b>Зінченко В.Ю., Іванов В.І., Каюков Ю.М., Румянцев В.Р.</b> Розробка алгоритму управління тепловою роботою термічних печей камерного типу.....	67
<b>Башлій С.В., Коваленко В.Л., Артемчук В.В., Левченко С.А., Воденнікова О.С.</b> Підвищення енергетичної ефективності термічної активації бокситів.....	74
<b>Рижков В.Г., Белоконь К.В., Манідіна Є.А., Троїцька О.О.</b> Огляд сучасних засобів захисту від пилу в металургії (Повідомлення 1. Фільтрувальні матеріали).....	81

**Pazyuk Mikhail**, head of department, doctor of technical sciences, Zaporizhzhia national university. ORCID: 0000-0001-5424-0462

**Mnykh Anton**, professor, doctor of technical sciences, Zaporizhzhia national university. ORCID: 0000-0001-5421-9778

**Ovchinnikova Irina**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia national university. ORCID: 0000-0002-40354-12X

**Kuris Yurii**, chief researcher, doctor of technical sciences, Unstitute of engineering thephophysic NANSU, Kyiv. ORCID: 0000-0001-7169-9187

## CONFORMITIES TO LAW OF FORMING LAYER FOR POLYDISPERSE PELLET CHARGE ON SINTER BELT

Motion of pellet charge on the loading tray on a sinter belt is accompanied not only by the change of its grain-size composition, but by segregation processes, id est. by the redistribution of charge of different size particles for the most part friable material. The result of this process is formation of local discontinuity with pre-dominance of content for particles of certain factions. The traditional method for analysis of work for loading tray on the basis of factious classification does not allow to educe and analyze appearing heterogeneity in the most part friable material. It results in errors at the calculation for action of the system of the automated control by sintering process and ignoring of notational of the use of segregation of particles of friable material for optimization of technological process. The use of balance method enables to specify and spread understanding of mechanism of processes which take place during motion of pellet charge in relation to the loading tray, and also to form theoretical pre-conditions for the choice of the rational modes of operations of agglomeration separation of sintering plant. It is set that at monotonous increase of angle of slope for loading tray the segregation phenomena increase in a pellet charge, and after achievement of the defined value – go down, id est. have extreme character. Mentioned features of forming of layer for polydisperse material in the conditions of inconstancy of mechanical properties of its separate factions it is possible to take into account at the use of balance of grain-size composition of charge, loaded on a sinter belt, and charge, being on it, when conditional middle diameters of particles of their components must be equal. On the basis of the set conformities to law of forming of friable of structure of layer the method of authentication of grain-size compositions of pellet charge mixture is in theory reasonable in every its horizon taking into account a segregation during loading.

Keywords: sinter belt pellet charge forming of charge layer, method of modeling, authentication of its grain-size distribution

*Introduction.* Motion of pellet charge on the highway of loading on a sinter belt is accompanied by both changes of its grain-size distribution and processes of segregation, by the redistribution particles of different sizes in material. The result of such process is formation of local heterogeneity with majority of certain faction's content particles. The traditional method of analysis of loading sinter belts on the basis of factious dispersion does not allow to educe and analyze formed heterogeneities in-bulk friable material. It results in errors during the calculations of parameters of the system of the automated sintering process control action and ignoring of the use of process of segregation for particles of friable material potential for optimization of technological process.

*Analysis of publications.* In work [1] the quantitative estimation of possibility of intensification of sintering is executed due to the redistribution of different size charge particles

on the height of layer. It is shown that for sintering mixture gas-penetrability of layer with maximal heterogeneity on a height differs from gas-penetrability of layer of homogeneous structure, loaded without segregation, on 20%. In works [2; 3] also this estimation of influence of segregation on gas-penetrability of layer is performed. According to brought given over of management of layer particles of by sintering mixture a segregation causes the increase of its gas-penetrability in middle on 15%.

Authors of works [4; 5] are assuming that one of advantages of segregation is formation of «bed» from large granules. However, here the origin of heterogeneity of layer of charge is not taken into account on matter and grain-size composition. At the same time some authors [6] consider that segregation is useful only to the defined value, higher than which it's unfavorably operates on the process of sintering.

Authors of work [7] consider that a segregation negatively influences on stability of properties of agglomerate, increasing chemical heterogeneity on the height of layer, and the accumulation of far of quantity of shallow factions (- a 3 mm) in overhead horizons of layer is accompanied by the increase of gas-dynamic resistance of the loaded material.

In a number of cases segregation of charge on size in some longitudinal cut of layer is main reason for decline of agglomerate quality [8]. In such works it is shown, that at diminishing of segregation possible is an increase of homogeneity and improvement of metallurgical properties of agglomerate. In work [6] it is shown that segregation is desirable in absence of the combined heating of charge, as results in equalization of thermal level of process. At presence of the combined heating, when the expense of fuel goes down on 10%, its redistribution is accompanied by the lack of warmth in bottom horizons of layer during sintering.

In works [6; 9] it is directed, that a segregation exists not only on the height of layer but also on the width of sintering carts. The comparative estimation of segregation is executed during loading of charge by drum and oscillation feeders. If in the first time distribution of carbon on the height of layer was approximately even, then in the second time its content in an overhead half of layer laid down 5,21%, and in a bottom half of layer – 2,55%. It allowed substantially to promote the technical and economic indexes of sintering process due to the reduction of fuel expense. The results of experiments showed that gas-penetrability of layer considerably rose at setting of loading tray under an angle which is evened or is near to the corner of natural hay-crop of material.

Descriptions of durability of agglomerate in a great deal depend on conformities to law of preservation of chemical composition and thermal mode of process of sintering on the height of layer. In sintering mixture a gumboil and fuel is saved in faction a 0,3 mm, which is an about 83 % carbon and to 73% oxides of calcium [10]. Therefore, the segregation of charge on grain-size distribution causes segregation on content a fuel and influences on the thermal mode of sintering, and, thus, on durability of agglomerate.

The action of external efforts on the structure of stationary layer of polydisperse friable material investigated in works [11,12]. It is shown that treason of height of layer (contraction) related with the compression of its structure at the action of dilution and vibration of construction of sintering machine.

Thus, as an analysis of literary sources shows, on the conditions of passing of sintering process and high-quality descriptions of agglomerate influences mostly distribution of classes of large particles of polydisperse material in its mass before sintering.

*Statement of task.* Analytical description of the mentioned process is difficult because of considerable influence of different unpredictable factors on the conditions of motion of stream and co-operate constituents of its particles. Therefore it is appropriate to consider the general theoretical questions of forming of layer structure for polydisperse material and set its main

conformities to law. The task of researches is development of method of authentication of grain-size descriptions of charge in each of horizons of layer on a sinter belt taking into account segregation at loading.

*Main part of researches.* The use of balance method is possibility at specify and spread understanding of mechanism of processes which take place during motion of pellet charge on the highway of loading, and also gives to create theoretical pre-conditions for the choice of the rational modes of operations of sintering separation of agglomerate plant [13].

It is known that during forming of layer of pellet charge after the action of gravity forces look after the uneven placing its separate factions on a height. Every faction is distributed depending on its mechanical descriptions and conditions of motion. The results of such process in a general view are characterized by the next system of equations:

$$\begin{aligned}
 \Phi_{11} + \Phi_{21} + \dots + \Phi_{k1} &= \Phi_{1\Sigma}, \\
 \Phi_{12} + \Phi_{22} + \dots + \Phi_{k2} &= \Phi_{2\Sigma}, \\
 &\dots \\
 \Phi_{1n} + \Phi_{2n} + \dots + \Phi_{kn} &= \Phi_{n\Sigma}. \\
 \Phi_{11} + \Phi_{12} + \dots + \Phi_{1n} &= \Phi_1, \\
 \Phi_{21} + \Phi_{22} + \dots + \Phi_{2n} &= \Phi_2, \\
 &\dots \\
 \Phi_{k1} + \Phi_{k2} + \dots + \Phi_{kn} &= \Phi_k. \\
 \Phi_{1\Sigma} + \Phi_{2\Sigma} + \dots + \Phi_{n\Sigma} &= 100\%, \\
 \Phi_1 + \Phi_2 + \dots + \Phi_n &= 100\%,
 \end{aligned} \tag{1}$$

where  $\Phi_{ij}$  – an amount of  $i$ -th faction in  $j$ -th area of layer, %;  $n$  – an amount of areas in layer of charge;  $k$  – a common amount of factions in  $j$ -th area of layer, %.

During motion of pellet charge by a gradient plane in the technological system «a loading tray – a hay-crop of stationary layer of material» separate particles in a stream co-operate with each other, that causes the rejection of conformity to law of their distribution in a layer from dependence which got a calculation way [14].

At values of the loading tray angle of tip, that exceed the angle of natural hay-crop of pellet charge, its large factions ( $d_i > 6.0$  mm) accumulate in the bottom part of layer. As a result, the middle diameter of particles of charge in this part of layer will exceed its calculation value. When the angle of tip of loading tray arrives at the angle of friction of shallow faction ( $d_i < 3.0$  mm) of pellet charge, fluidity of mobile friable mass grows those results in the decline of her segregation after factious composition. As a result, distribution of pellet charge in relation to the height of layer which is formed is carried out without a substantial segregation which assists maintenance of it initial structure.

At the small values of angle of tip of loading tray, approximately concealment with the angle of natural hay-crop of mass of friable material, part of shallow factions pellet charges which before addicts in the bottom half of layer by the large particles, stays too long in its overhead horizons, that is also accompanied by violation of dependence, got a calculation way. At diminishing of values of angle of tip for loading tray to the value, which answers the angle of hay-crop of large faction, condition of motion of pellet charge change. Mobility of friable mass goes down, that results in treason of mechanism of its motion and decline of segregation of component factions.

Thus, in the process of monotonous increase of angle of tip of loading tray of the phenomenon of segregation in a pellet charge increase, and after achievement of the defined value – go down, id est. have extreme character.

Mentioned features of process of forming of layer of polydisperse material at the conditions of inconstancy of mechanical properties its separate factions it is possible to take into account during the use of balance of grain-size distribution of charge which is loaded on a sinter belt, and charge which is on its, when the middle diameters of particles of their components are conditional must be even.

Pellet charge which enters in knot of loading is characterized by equations

$$\begin{aligned} \Phi_1 + \Phi_2 + \dots + \Phi_n &= \Phi_\Sigma, \\ d_1 \cdot \Phi_1 + d_2 \cdot \Phi_2 + \dots + d_n \cdot \Phi_n &= d_{cep} \cdot \Phi_\Sigma, \end{aligned} \quad (2)$$

where  $\Phi_i$  – content of  $i$ -th faction in a pellet charge, %;  $d_i$  – a middle diameter of  $i$ -th faction of pellet charge, mm;  $d_{mid}$  – a middle diameter for particles of pellet charge, mm.

After the modeling of structural treasons can be written as

$$\begin{aligned} \Phi'_1 + \Phi'_2 + \dots + \Phi'_n &= \Phi_\Sigma, \\ d_1 \cdot \Phi'_1 + d_2 \cdot \Phi'_2 + \dots + d_n \cdot \Phi'_n &= d_{mid} \cdot \Phi_\Sigma, \end{aligned} \quad (3)$$

where  $\Phi'_i$  – content of  $i$ -th faction in a pellet charge after structural treasons, %.

The untaken into account factors of layer structure forming cause appearance of design error

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_1 &= \Phi_1 - \Phi'_1, \\ \Delta\Phi_2 &= \Phi_2 - \Phi'_2, \\ &\dots \\ \Delta\Phi_n &= \Phi_n - \Phi'_n. \end{aligned} \quad (4)$$

On the whole

$$\sum_{i=1}^n \Delta\Phi_i = 0. \quad (5)$$

A sign and value  $\Phi_i$  characterize treason of conformity to law of distribution of  $i$ -th faction on the height of layer pellet forming charges. Accepting, that treason of amount of  $i$ -th faction on the height of layer of charge has monotonous character, the real values of  $\Phi_i$  expect.

The analytically put task can be decided only for double-base mixture of friable materials. Initial data for the calculations of parameters of the mentioned mixture:

$$\begin{aligned} \Phi_{11} + \Phi_{21} &= \Phi_{1\Sigma}, \\ \Phi_{12} + \Phi_{22} &= \Phi_{2\Sigma}, \\ d_1 \cdot \Phi_{11} + d_2 \cdot \Phi_{21} &= d_{mid1} \cdot \Phi_{1\Sigma}, \\ d_1 \cdot \Phi_{12} + d_2 \cdot \Phi_{22} &= d_{mid2} \cdot \Phi_{2\Sigma}, \\ \Phi_{11} + \Phi_{12} &= \Phi_1, \\ \Phi_{21} + \Phi_{22} &= \Phi_2. \end{aligned} \quad (6)$$

According to the initial conditions of forming of pellet charge layer it is for the actions of gravity forces possible to write down  $d_{mid1} < d_{mid2}$ .

At the same time condition of equality of sum of middle diameters of charge particles on the set horizons of layer and  $d_{mid}$  of all friable mass it is possible to present as

$$d_{mid1} \cdot \Phi_{1\Sigma} + d_{mid2} \cdot \Phi_{2\Sigma} = d_{mid\Sigma} \cdot \Phi_\Sigma. \quad (7)$$

Accepting, that

$$\Phi_{1\Sigma} = \Phi_{2\Sigma} = 0,5\Phi_\Sigma \quad (8)$$

we get

$$d_{mid1} + d_{mid2} = 2d_{mid\Sigma} \quad (9)$$

During the analysis of the got correlations situations which are characteristic for the real terms of forming of pellet charge layer take place:

– segregation is absents

$$d_{mid1} = d_{mid2} = d_{mid\Sigma} \quad (10)$$

– there is mionectic segregation

$$d_{mid1} + d_{mid2} < 2d_{mid\Sigma} \quad (11)$$

– there is the increased segregation

$$d_{mid1} + d_{mid2} > 2d_{mid\Sigma} \quad (12)$$

The values of parameter  $d''_{midl}$ , which are necessary for the search of the real conditions of segregation, choose on the basis of comparison of results of calculations  $d'_{mid\Sigma}$  and initial data  $d_{mid\Sigma}$ .

If  $d_{mid\Sigma} > d'_{mid\Sigma}$ , then we diminish the size of parameter  $d'_{mid2}$  and increase a value  $d'_{mid1}$  in comparing to the calculation sizes. In the case, when  $d_{mid\Sigma} < d'_{mid\Sigma}$ , we execute a reverse operation, id est. we increase the value of parameter  $d_{mid\Sigma} < d'_{mid\Sigma}$  and diminish the size of parameter  $d''_{midl1}$ .

The new values of parameter  $d''_{midl}$  choose taking into account conditions

$$\begin{aligned} d'_{mid1} + d'_{mid2} &= 2d_{mid\Sigma}, \\ d_1 &< d'_{mid1} < d_{mid\Sigma}, \\ d_2 &> d'_{mid2} > d_{mid\Sigma}. \end{aligned} \quad (13)$$

After the choice of new values  $d''_{mid1}$  and  $d''_{mid2}$  we execute checking of them for accordance to initial data for every sublayer with the use of dependences

$$\begin{aligned} \Phi'_{11} + \Phi'_{21} &= \Phi_{1\Sigma}, \\ d_1 \cdot \Phi'_{11} + d_2 \cdot \Phi'_{21} &= d''_{cep1} \cdot \Phi_{1\Sigma}. \end{aligned} \quad (14)$$

From equations (8) we determine a value  $\Phi'_{11}$  and  $\Phi'_{21}$

$$\Phi'_{11} = \Phi_{1\Sigma} - \Phi'_{21}. \quad (15)$$

Then

$$d_1 \cdot (\Phi_{1\Sigma} - \Phi'_{21}) + d_2 \cdot \Phi'_{21} = d''_{mid1} \cdot \Phi_{1\Sigma}. \quad (16)$$

From here

$$\Phi'_{21} = \frac{\Phi_{1\Sigma} \cdot (d''_{mid1} - d_1)}{d_2 - d_1}. \quad (17)$$

Like determine the value of  $\Phi_{ij}$  for second sublayer

$$\begin{aligned} \Phi'_{12} &= \Phi_{2\Sigma} - \Phi'_{22}, \\ \Phi'_{22} &= \frac{\Phi_{2\Sigma} \cdot (d''_{mid2} - d_1)}{d_2 - d_1}. \end{aligned} \quad (18)$$

Farther we execute verification of rightness of the chosen sizes of parameters  $d''_{mid1}$  and  $d''_{mid2}$ . For their adequacies to initial data the sum of separate factions in a layer will answer their content in an initial pellet charge. If such condition is not executed, then carry out correction by treason of values  $d''_{mid1}$  and  $d''_{mid2}$  in the set direction and repeatedly execute a calculation and verification of their adequacy.



Table 1 – Distribution of middle diameter of particles on the height of layer of pellet charge for drum and oscillation feeders of PISC «Metallurgical combine «Zaporozhstal»

Feeder	Middle diameter of particles, mm					
	Distance is from the top limit of layer, m					
	0.03	0.10	0.17	0.23	0.30	0.37
Drum						
calculation to correction	3.01	3.81	4.15	4.95	5.72	6.21
calculation after correction	2.35	3.41	4.06	4.94	5.72	6.21
experiment	2.18	3.26	4.05	4.87	5.70	6.29
Oscillation:						
calculation to correction	2.88	3.46	4.12	4.98	5.68	6.25
calculation after correction	3.57	3.99	4.24	4.88	5.26	5.97
experiment	3.81	4.00	4.21	4.86	5.24	6.06

Thus, in the step-by-step mode of calculations we determine values  $\Phi'_{11}$ ,  $\Phi'_{12}$ ,  $\Phi'_{21}$ ,  $\Phi'_{22}$  which answer initial descriptions of pellet charge. In future we calculate the middle diameters of factions of charge of separate horizons of friable mass into each of areas of layer. As a result, we determine conformity to law of distribution of  $d_{mid,i}$  a calculation way on the height of layer, which answers the real terms of its forming. Introduction of correction, which takes into account influence of mechanical properties of friable mass, enables considerably to promote exactness of modeling of process of segregation of pellet charge.

Results of calculations of distribution of particles, which are brought on the height of layer of pellet charge for drum and oscillation feeders at the conditions of PISC «Metallurgical combine «Zaporozhstal», is represented in a table 1. It is set that the value of standard deviation for drum feeder folds 0.271 (without correction) and 0.095 (from correction), and for a vibrofeeder – 0.454 (without correction) and 0.021 (from correction).

The executed researches showed that the mechanism of distribution of mass of charge on the height of layer on the sintering light carts of sintering machine was determined by factious composition of material, that load, and by conformity to law of its segregation, dependence which is characterized

$$d_{j,mid} = f(h_{jc}), \quad (18)$$

where  $h_{jc}$  – a height of layer of pellet charge.

A calculation of distribution of separate factions on the height of charge layer can be executed on the base of experimental data by means of numeral methods, in relation to the concrete conditions of work of loading knots for sintering machines.

#### Conclusions.

1. Analysis of processes of segregation in factious composition of sintering mixture on the height of layer before sintering is executed.

2. The use of balance method for the analysis of processes which take place during motion of pellet charge in relation to the highway of loading on a sinter belt enables to specify their mechanism and create theoretical pre-conditions for the choice of the rational modes of operations of technological equipment of sintering plants.

3. On the basis of the set conformities to law of forming of structure of layer of friable mass in theory the method of authentication of grain-size descriptions of sintering mixture in every its horizon taking into account a segregation during loading is reasonable.

#### Бібліографічний перелік

1. Коршиков Г. В., Хайков М. А., Буев А. В. Формирование структуры слоя при однослойной и двухслойной загрузке шихты на агломерационную ленту. *Теплотехника и газодинамика агломерационного процесса: темат. отрасл. сборник*. Киев : Наукова думка, 1983. С. 22–25.

2. Сейтні Н., Киниши С., Едзи И. Сегрегация аглошихты при подаче на аглоленту. *Тэцу то хаганэ*. 1980. Т. 66. № 4. С. 87–95.
3. Сасаки С., Огра Е. Сегрегация аглошихты при подаче на аглоленту. *Тэцу то хаганэ*. 1980. Т. 66. № 4. С. 86–92.
4. Готовцев А.А., Сальников И.М., Тихонов В.И. Оценка сегрегации агломерационной шихты Теоретические основы и технология подготовки металлургического сырья к доменной плавке : республ. научн.-техн. конф. тезисы докл. Днепропетровск, 1980. С. 29–30.
5. Беер Г., Капель Ф., Эркардт Б. Новое в области спекания железных руд. *Черные металлы*. 1976. № 6–7. С. 27–30.
6. Спектор А.Н., Цейтлин М.И., Загаинов Л.С. Сегрегация материалов по высоте слоя агломерационной шихты. *Черная металлургия*. 1967. Вып. 19. С. 29–30.
7. Готовцев А.А., Сальников И.М., Тихонов В.И., Колода С.Г. Рациональная загрузка шихты на аглоленту. *Теплотехника и газодинамика агломерационного процесса: темат. отрасл. сборник*. Киев : Наумова думка, 1983. С. 12–17.
8. Фролов Ю.А., Братчиков С.Г., Заславский Е.Е., Статников В.Ш. Исследование сегрегации агломерационных шихт. *Сталь*. 1974. № 10. С. 882–888.
9. Шурхал В.А., Якубовский В.П., Невмержицкий Е.В., Головин В.В. Измерение температуры в процессе агломерации шихты. *Черная металлургия*. 1970. Вып. 4. С. 1–3.
10. Базилевич С.В. Интенсификация агломерационного процесса и улучшение качества агломерата при спекании тонкоизмельченных концентратов. *Черная металлургия*. 1975. Вып. 24. С. 16–23.
11. Ефимов С.П., Ефименко Г.Г. Влияние крупности топлива на процесс агломерации и качество агломерата. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1970. Вып. 9. С. 21–25.
12. Ефименко Г.Г., Ефимов С.П. Распределение углерода при окомковании агломерационной шихты. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1967. № 4. С. 18–23.
13. Каталымов А.В., Любартович В.А. Дозирование сыпучих и вязких материалов. Ленинград : Химия, 1990. 240 с.
14. Пазюк М.Ю., Гранковский В.И., Туровцев Г.В. Особенности формирования слоя полидисперсных сыпучих материалов. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1983. № 10. С. 13–16.

### References

1. Korshikov G.V., Khaykov M.A., Buev A.V. Formirovanie struktury sloya pri odnosloynnoy i dvukhsloynnoy zagruzke shikhty na aglomeratsionnyu lentu / *Teplotekhnika i gazodinamika aglomeratsionogo protsesssa: temat. otrasl. sbornik*. Kiev : Naukova dumka, 1983. S. 22–25.
2. Seytni N., Kinishi S., Edzi I. Segregatsiya agloshikhty pri podche na aglomeratsionnoy lentu. *Tetsu to khagane*. 1980. T. 66. No. 4. S. 87–95.
3. Sasaki S., Ogra E. Segregatsiya agloshikhty pri podache na aglomeratsionnyu lentu. *Tetsu to khagane*. 1980. T. 66. No. 4. S. 86–92.
4. Gotovtsev A.A., Sal'nikov I.M., Tikhonov V.I. Otsenka segregatsii aglomeratsionnoy shikhty Teoreticheskie osnovy i rekhnologiya podgotovki metallurgicheskogo syr'ya k domennoy plavke : respubl. nauchno.-tekhn. konf. Tezisy dokl. Dnepropetrovsk, 1980. S. 29–30.
5. Beer G., Kapel' F., Erkard B. Novoe v oblasti spekaniya heleznykh rud / *Chenye metally*. 1976. No. 6–7. S. 27–30.
6. Spektor A.N., Cejtlin M.I., Zagainov L.S. Segregatsiya materialov po vysote aglomeeratsionnoy shikhty. *Chernaya metallurgiya*. 1967. Iss. 19. S. 29–30.
7. Gotovtsev A.A., Sal'nikov I.M., Tikhonov V.I., Kolyada S.G. Ratsional'naya zagruka shikhty na aglolentu. *Teplotekhnika i gazodinamika aglomeratsionogo protsesssa: temat. otrasl. sbornik*. Kiev : Naukova dumka, 1983. S. 12–17.
8. Frolov Yu.A., Bratchikov S.G., Zaslavskiy E.E., Statnikov V.Sh. Issledovanie segregatsii aglomeratsionnykh shikht. *Stal'*. 1974. No 10. S. 882–888.
9. Shurkhal V.A., Yakubovskij V.P., Nevmerzhiitskiy E.V., Golovin V.V. Izmereni temperatury v protsesse aglomeratsii shikhty. *Chernaya metallurgiya*. 1970. Iss. 4. S. 1–3.
10. Bazilevich S.V. Intensifikaciya aglomeratsionogo protsesssa i uluchshenie kahestva aglomerata pri spekanii tonkoizmel'chennykh konsentratov. *Chernaya metallurgiya*. 1975. Iss. 24. S. 16–23.
11. Efimov S.P., Efimenko G.G. Vliyanie krupnosti topliva na protsess aglomeratsii i kachestvo aglomerata. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*. 1970. Iss. 9. S. 21–25.

12. Efimenko G.G., Efimov S.P. Raspredelenie ugleroda pri okomkovanii aglomeratsionnoj shikhty. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*. 1967. No 4. S. 18–23.

13. Katalymov A.V., Lyubartovich V.A. Dozirovanie sypuchikh i vyazkikh materialov. Leningrad : Khimiya, 1990. 240 s.

14. Pazyuk M.Yu, Grankovskij V.I., Turovcev G.V. Osobennosti formirovaniya sloya polidispersnykh sypuchikh materialov. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*. 1983. No 10. S. 13–16.

**Pazyuk Mikhail**, chief of department, doctor of technical sciences, Zaporozhe national university. ORCID: 0000-0001-5424-0462

**Mnykh Anton**, professor, doctor of technical sciences, Zaporozhe national university. ORCID: 0000-0001-5421-9778

**Ovchynnikova Iren**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporozhe national university. ORCID: 0000-0002-40354-12X

**Kuris Yurii**, chief researcher, doctor of technical sciences, Institute of engineering thepophysic NASU. ORCID: 0000-0001-7169-9187

### CONFORMITIES TO LAW OF FORMING LAYER FOR POLYDISPERSE PELLET CHARGE ON SINTER BELT

Motion of pellet charge on the loading tray on a sinter belt is accompanied not only by the change of its grain-size composition, but by segregation processes, id est. by the redistribution of charge of different size particles for the most part friable material. The result of this process is formation of local discontinuity with pre-dominance of content for particles of certain factions. The traditional method for analysis of work for loading tray on the basis of factious classification does not allow to educe and analyze appearing heterogeneity in the most part friable material. It results in errors at the calculation for action of the system of the automated control by sintering process and ignoring of notational of the use of segregation of particles of friable material for optimization of technological process. The use of balance method enables to specify and spread understanding of mechanism of processes which take place during motion of pellet charge in relation to the loading tray, and also to form theoretical pre-conditions for the choice of the rational modes of operations of agglomeration separation of sintering plant. It is set that at monotonous increase of angle of slope for loading tray the segregation phenomena increase in a pellet charge, and after achievement of the defined value – go down, id est. have extreme character. Mentioned features of forming of layer for polydisperse material in the conditions of inconstancy of mechanical properties of its separate factions it is possible to take into account at the use of balance of grain-size composition of charge, loaded on a sinter belt, and charge, being on it, when conditional middle diameters of particles of their components must be equal. On the basis of the set conformities to law of forming of friable of structure of layer the method of authentication of grain-size compositions of pellet charge mixture is in theory reasonable in every its horizon taking into account a segregation during loading.

Keywords: sinter belt pellet charge forming of charge layer, method of modeling, authentication of its grain-size distribution

Стаття надійшла 19.03.2021 р.

**Мних Антон Сергійович**, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0001-5421-9778

**Пазюк Михайло Юрійович**, завідуючий кафедрою, доктор технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0001-5424-0462

**Овчинникова Ірина Анатоліївна**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-40354-12X

**Барішенко Олена Миколаївна**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-6642-6341

## ВДОСКОНАЛЕННЯ ПІДГОТОВКИ ТВЕРДОГО ПАЛИВА ДО ТЕПЛОВОЇ ОБРОБКИ АГЛОМЕРАЦІЙНОЇ ШИХТИ

Досліджено механізм дроблення агломераційної шихти в агрегаті з метою оптимізації його роботи, а також особливості горіння твердого палива під час агломерації. Головним джерелом енергії агломераційного процесу є теплота горіння твердого палива, яким є коксова дрібниця або антрацитовий штиб. Підготовка палива полягає в його подрібненні до необхідного фракційного складу в дробильно-подрібнювальних установках. Встановлено залежності між температурою в зоні горіння й газодинамікою шару агломераційної шихти від фракційності використовуваного палива, а також між інтенсивністю горіння та складом газів у зоні горіння. Виявлено, що під час горіння коксової дрібниці фракцією 0,5...3,0 мм зафіксовано вищу температуру порівняно з горінням фракції 3,0...5,0 мм; інтенсивність горіння збільшується внаслідок тоншого подрібнення коксової дрібниці, що призводить до зниження вмісту монооксиду вуглецю в газах, що відходять. У роботі описано схему процесу дроблення твердого палива у чотири-валковій дробарці а також наведено систему рівнянь, що описує зазначений процес. Для визначення оптимальної продуктивності дробарки виконано серії експериментів щодо подрібнення коксової дрібниці й антрацитового штибу. Аналіз одержаних результатів показує, що за стабільним режимом дроблення спектр фракційності роздрібнюваного палива залежить від його природних властивостей. Здійснено дослідження щодо встановлення часу вигорання кондиційної фракції твердого палива. Дослідження механізму дроблення у валковому агрегаті дозволили зробити висновок про необхідність змінювання схеми дроблення палива з його попереднім розсіванням, з метою зниження впливу стиральних навантажень на подрібнюваний матеріал.

Ключові слова: агломерація, спалювання твердого палива, коксова дрібниця, антрацитовий штиб, експерименти

Головним джерелом енергії агломераційного процесу є теплота горіння твердого палива, яке вміщує коксову дрібницю або антрацитовий штиб. Підготовка палива до використання в агломераційному процесі полягає в його подрібненні до необхідного фракційного складу в дробильно-здрібнювальних установках.

Молоткасті дробарки та стрижневі млини, що вживають за кордоном для дроблення палива, відрізняються нестабільністю показників подрібнення палива та підвищеними питомими витратами енергії. Практика подрібнення палива у вітчизняному агломераційному процесі пов'язана, в основному, з чотирьохвалковими дробарками, які характеризуються нижчим, на 18...20%, вмістом шкідливих дрібних класів, ніж для вищезгаданих здрібнювальних машин.

Слід зазначити, що для валкових агрегатів так само є властивим шкідливе переподрібнення палива. Таким чином, дослідження механізмів дроблення

матеріалу в агрегаті з метою оптимізації його роботи є актуальним науковим і практичним завданням.

Температура зони горіння значною мірою залежить від фракційності палива, що використовують. За однакових умов горіння кондиційний коксик фракційністю 0,5...3,0 мм дає вищу температуру в незначному часовому інтервалі порівняно з фракцією 3,0...5,0 мм, яка має меншу контактну поверхню, внаслідок чого, окислювальні процеси відбуваються повільніше, з меншим виділенням теплоти. Таким чином, значні частинки палива догорають у шарі шихти, яку піддають агломерації, в зоні кристалізації розплаву, розтягуючи високотемпературну область і збільшуючи механічне недопалення палива, а також втрати теплоти з агломератом [1].

Під час збільшення фракції палива зростає висота зони горіння, час взаємодії руди з частинками палива, що горять, а також міра відновлення рудної речовини. Нині вважається, що під час дроблення палива потрібно забезпечити мінімальне утворення фракції менше ніж 0,5 мм, оскільки зниження вмісту цієї фракції на 1,0% призводить до економії твердого палива на 0,5% [2; 3].

Дослідження ефективності застосування коксових відходів, антрациту та іншого вугілля різного гранулометричного складу під час спікання рудної сировини [4; 5], показали, що найбільшу теплоту згоряння вуглецю палива в шарі досягають у разі використання палива фракцією 0,5...3,0 мм.

Дані, що наведено у роботі [6], свідчать про те, що агломерація шихти, що не містить дрібної фракції палива (0...0,5 мм), забезпечує вищу (на 100...140 градусів) температуру в шарі, дає змогу збільшити вихід конденційної фракції на 10...17%, підвищити питому продуктивність на 10...30%, за рахунок збільшення швидкості спікання сировини.

За даними японських дослідників [7], зниження діапазону фракції твердого палива до 1,0...2,0 мм порівняно з паливом більшої фракційності, забезпечили на одній з агломераційних фабрик зменшення витрати твердого палива з 57,9 кг/т до 46,2 кг/т, тобто на 20%.

Газодинаміка шару агломераційної шихти суттєво залежить від фракційності палива. За збільшенням розміру частинок палива від 0...0,5 мм до 0,5...3,0 мм початкова газопроникність підвищується з 0,36 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·с) до 0,54 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·с) [8]. Окрім того, пилоподібні фракції 0...0,5 мм характеризуються значними їх втратами (до 20%), в результаті винесення продуктами згоряння з нижніх горизонтів сировини.

Однією з основних характеристик процесу горіння палива є склад газу. Під час спікання офлюсованого агломерату вміст двооксиду вуглецю (CO<sub>2</sub>) у газах, що відходять, складає 17...20%, вміст монооксиду вуглецю (CO) – 3,0...5,0%, а співвідношення CO<sub>2</sub>/CO – у межах 4,5...6,5% [8]. Наявність кисню у пробах газу, взятих поблизу колосникових ґраток, у кількості 2...12% свідчить про неповне його використання під час агломерації.

Склад газів у зоні горіння суттєво впливає на інтенсивність процесу горіння. Інтенсивність горіння збільшується внаслідок тоншого подрібнення коксикку. При цьому, завдяки тому, що із збільшенням міри подрібнення палива зростає температура горіння й одночасно зменшується висота зони горіння, спостерігають пониження вмісту монооксиду вуглецю в газах, що відходять із зони горіння.

Аналіз досліджень впливу фракційності твердого палива на процес агломерації дає змогу зробити висновок про необхідність стабілізації фракційності палива в діапазоні 0,5...3,0 мм, за зниженням вмісту великих і пилоподібних фракцій. Слід зазначити, що чотирихвалкові дробарки, які використовують на вітчизняних агломераційних

фабриках, є ефективнішими, ніж зарубіжні аналоги, але характеризуються наявністю шкідливого переподрібнення палива.

Таким чином, для оптимізації підготовки твердого палива й інтенсифікації виходу кондиційної фракції потрібно виконати дослідження фізики процесу дроблення в чотирьохвалкових дробарках; проаналізувати ефективність існуючої схеми дроблення палива; розробити методичку розрахунку продуктивності дробарки; вивчити вплив фракційності роздрібнюваного палива на час його вигорання.

Процес дроблення твердого палива у чотирьохвалкових дробарках можна подати схемою наведеною на рис. 1.

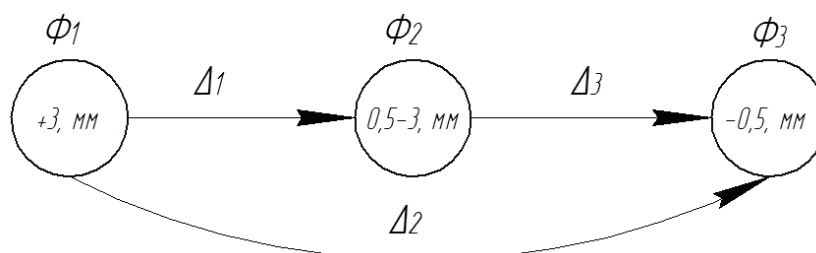


Рисунок 1 – Механізм дроблення матеріалу в чотирьохвалковій дробарці

Механізм процесу подрібнення можна описати наступною системою рівнянь:

$$\begin{cases} \Phi_1' - \Phi_1'' = (\Delta_2 + \Delta_3)t_o; \\ \Phi_2'' - \Phi_2' = (\Delta_1 - \Delta_3)t_o; \\ \Phi_3'' - \Phi_3' = (\Delta_1 - \Delta_2)t_o. \end{cases} \quad (1)$$

де:  $\Phi_i'$  – вміст  $i$ -ої фракції в початковому матеріалі,%;  $\Phi_i''$  – вміст  $i$ -ої фракції в подрібненому матеріалі,%;  $t_o$  – час дроблення, с;  $\Delta_i$  – інтенсивність подрібнення  $i$ -ої фракції, %/с.

Під час дослідження механізму процесів у подрібнювальному агрегаті прийнято, що дроблення здійснюється як результат здавлювальних  $\xi_1, \xi_2$  (+3,0 мм; 0,5...3,0 мм) і стиральних  $\xi_3$  (0...0,5 мм) дій на сипку масу. Виходячи з того, що стираючі дії є основним джерелом утворення некондиційних пилоподібних фракцій, з метою забезпечення умови:

$$\begin{cases} \Phi_1(+3,0\text{мм}) \longrightarrow \min \\ \Phi_2(0,5-3,0\text{мм}) \longrightarrow \max, \\ \Phi_3(0-0,5\text{мм}) \longrightarrow \min \end{cases} \quad (2)$$

долю таких дій у процесі дроблення потрібно зменшити до мінімуму. Останнє можна здійснити шляхом змінювання схеми підготовки палива та його дроблення у валковому агрегаті.

Для умов агломераційної фабрики ВАТ «Металургійний комбінат «Запоріжсталь» вміст кондиційної фракції (0,5...3,0 мм) у початковому коксикі досягає 40%, що пояснюється використанням відсівання коксикі доменного виробництва. Існуюча схема дроблення зумовлює наявність шкідливого переподрібнення палива та збільшення долі стиральних навантажень під час дроблення.

Зниження долі стиральної дії та її впливу на дроблення палива можна досягати під час використання схеми подрібнення, де попереднє розсівання палива перед дробленням виключить переподрібнення кондиційної та дрібної фракції, а також долю здавлювальних навантажень  $\xi_1$  і  $\xi_2$  під час подрібнення.

Відомо, що фракційний склад роздрібнованого палива значною мірою залежить від продуктивності дробильно-здріблювального агрегату. З метою визначення оптимальної продуктивності чотирьохвалкової дробарки для забезпечення умови (2), виконано серії досліджень щодо дроблення коксиків й антрацитового штибу. Першу серію експериментів здійснювали за фіксованим гранулометричним складом початкової сировини, а продуктивність дробарки змінювали в діапазоні 10...20 т/год., за рахунок змінювання кількості матеріалу, що подають живильником. Проміжок між першою парою валків складав 10 мм, між другою парою – 3 мм. Результати дослідів наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Вплив продуктивності дробарки на фракційний склад палива

Параметр	Матеріал	Вміст фракції, %		
		+ 3,0 Мм	0,5...3,0 Мм	0...0,5 Мм
продуктивність дробарки Q, т/год.	початковий коксик	+ 3,0 Мм	0,5...3,0 Мм	0...0,5 Мм
10		56,6	31,4	12,0
15		8,0	57,2	34,8
20		15,5	50,5	34,0
продуктивність дробарки Q, т/год.	початковий штиб	+ 3,0 Мм	0,5...3,0 Мм	0...0,5 Мм
10		36,3	51,4	12,3
15		8,7	75,0	16,3
20		13,5	68,3	18,2

Для визначення продуктивності дробарки, що забезпечує найбільшу інтенсивність виходу кондиційної фракції, систему рівнянь (2) представимо у вигляді:

$$\begin{cases} \frac{\Phi_1' - \Phi_1''}{t_d} = \Delta_2 + \Delta_3 \\ \Delta_1 - \frac{\Phi_2'' - \Phi_2'}{t_d} = \Delta_3 \\ \Delta_1 - \frac{\Phi_3'' - \Phi_3'}{t_d} = \Delta_2 \end{cases} \quad (3)$$

Вирішення системи (3) дає змогу встановити, що максимальну інтенсивність виходу кондиційної фракції (0,5...3,0 мм) можна забезпечити за продуктивності дробарки  $Q = 15$  т/год.

У другій серії експериментів змінювали як продуктивність дробарки, так і фракційний склад початкового палива, якого подають до неї. Результати зазначених досліджень із змінюванням фракційного складу твердого палива після подрібнення у валковому агрегаті наведено у табл. 2 і 3.

Виходячи з даних, які надано у табл. 4, видно, що друга серія експериментів дала змогу вточнити значення оптимальної продуктивності дробарки під час дроблення

Таблиця 2 – Фракційний склад початкового та роздрібнованого коксиків

Коксик		Вміст фракції до дроблення, %			Вміст фракції після дроблення, %		
номер дослідів	Q, т/год.	$\Phi_1$ , мм (+ 3,0)	$\Phi_2$ , мм (0,5...3,0)	$\Phi_3$ , мм (0...0,5)	$\Phi_1$ , мм (+ 3,0)	$\Phi_2$ , мм (0,5...3,0)	$\Phi_3$ , мм (0...0,5)
1	10	59,77	20,49	19,74	26,41	36,66	36,93
2	12	58,18	25,57	16,25	48,12	23,18	28,79
3	14	59,40	27,00	13,69	35,30	52,00	13,70
4	16	63,69	23,74	12,64	37,44	36,36	26,20
5	18	73,47	18,95	7,58	40,96	33,58	25,46
6	20	88,56	5,09	6,35	76,43	11,94	11,63

Таблиця 3 – Фракційний склад початкового і роздрібнованого штибу

Штиб		Вміст фракції до дроблення, %			Вміст фракції після дроблення, %		
номер досліджу	$Q$ , т/год.	$\Phi_1$ , мм (+ 3,0)	$\Phi_2$ , мм (0,5...3,0)	$\Phi_3$ , мм (0...0,5)	$\Phi_1$ , мм (+ 3,0)	$\Phi_2$ , мм (0,5...3,0)	$\Phi_3$ , мм (0...0,5)
1	10	36,0	42,0	22,0	23,5	49,5	27,0
2	12	39,0	43,0	18,0	27,5	53,5	19,0
3	14	35,0	46,0	19,0	33,0	45,0	22,0
4	16	38,0	42,0	20,0	38,0	41,0	21,0
5	18	37,5	43,3	19,2	30,5	47,6	21,9
6	20	95,4	2,1	2,5	91,1	5,5	3,4,0

Таблиця 4 – Залежність фракційного складу роздрібнованого коксика та штибу від продуктивності дробарки

Продуктивність дробарки, т/год.	Вміст фракції роздробленої коксикової дрібниці, %			Вміст фракції роздробленого антрацитового штибу, %		
	$\Phi_1$ , мм (+ 3,0)	$\Phi_2$ , мм (0,5...3,0)	$\Phi_3$ , мм (0...0,5)	$\Phi_1$ , мм (+ 3,0)	$\Phi_2$ , мм (0,5...3,0)	$\Phi_3$ , мм (0...0,5)
10	28,30	37,20	34,50	22,52	49,50	27,98
12	48,85	22,07	29,08	36,32	52,34	11,34
14	35,20	53,50	12,30	32,30	43,00	24,70
16	38,65	36,25	26,10	39,20	35,11	25,79
18	41,54	32,52	25,94	40,96	33,58	25,46
20	75,21	12,26	12,53	76,12	11,23	12,65

коксика, яка складає  $Q = 14$  т/год. і забезпечує максимальний вихід кондиційної фракції. Інтенсивність виходу фракції (0,5...3,0 мм), за зазначеної продуктивності дробарки також є максимальною.

У разі дроблення антрацитового штибу оптимальна продуктивність чотиривалкової дробарки становить  $Q = 12$  т/год., а інтенсивність подрібнення кондиційної фракції за такої продуктивності досягає максимальних значень.

Аналіз одержаних результатів показує, що за стабільного режиму дроблення, спектр фракційності роздрібнованого палива залежить від його природних властивостей. Так, за результатами першої серії експериментів, за близьким гранулометричним складом початкових матеріалів мінімальний вміст пилоподібних фракцій (0...0,5 мм) у роздрібнованому коксика є в два рази більшим, ніж у штибі.

Як показує аналіз результатів розрахунків  $\Delta_r$ , за зниження продуктивності агрегату ущільнюється структура матеріалу, що спричинює пропорційне зниження інтенсивності його дроблення за дією здавлюючих навантажень. Це явище можна пояснити зниженням рухливості окремих частинок та їх щільнішим примиканням одна до одної, що посилює вплив стираючих навантажень, і, як наслідок, збільшує вихід пилоподібних фракцій менших ніж 0,5 мм.

Виходячи з того, що температура зони горіння та її висота залежать від фракційності палива, а остання, в свою чергу, характеризує тривалість його горіння, в роботі виконано дослідження щодо встановлення часу вигорання кондиційної фракції твердого палива.

Експериментальні дані Ю.С. Карабасова [9] щодо кінетики вигорання частинок палива різного розміру, дозволили встановити закон змінювання швидкості вигорання  $K_s$ , який має наступний вигляд:

$$K_s = -\rho \frac{dr}{dt}, \quad (4)$$

де  $\rho$  – щільність палива, кг/м<sup>3</sup>;  $r$  – розмір частинки палива, м;  $t$  – час горіння, с.



Припускаючи, що в загальному вигляді закон змінювання швидкості вигорання частинки від її діаметру має вигляд [9]:

$$K_s = \frac{A}{d^m}. \quad (5)$$

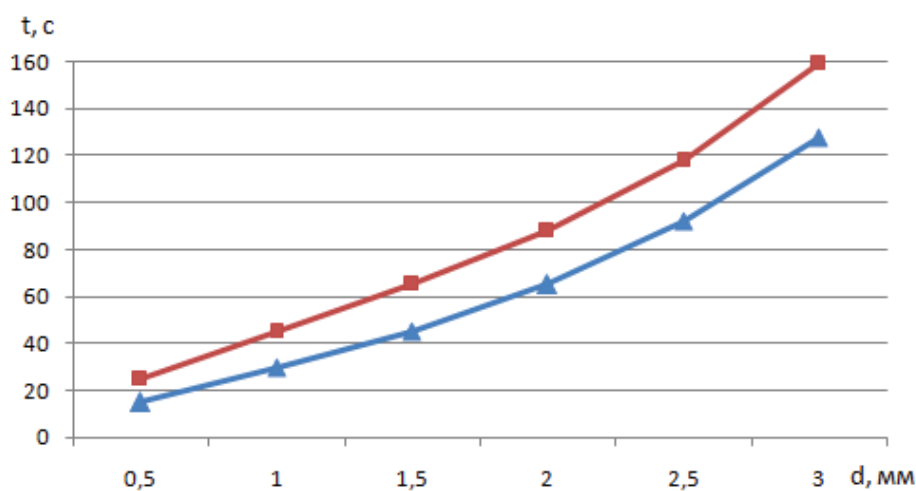
де  $A$  – емпірична константа, кг/(м<sup>3</sup>·с);  $A = \frac{\rho}{2} \cdot \frac{1}{m+1} \cdot (d_0^{m+1} - d^{m+1}) \cdot \frac{1}{\tau}$ ;  $m$  – коефіцієнт, що залежить від діаметру частинки палива (за  $d > 10$  мм,  $m \approx 0,5$ ; за  $d < 5$  мм,  $m \approx 1$ ).

Знаючи розмір і щільність частинки палива, можна обчислити час її повного згорання за формулою

$$\tau = \frac{M}{K_s}, \quad (6)$$

де  $M$  – маса частинки палива, кг.

Вплив розміру частинки палива на час її вигорання представлено на рис. 2.



1 – коксова дрібниця; 2 – антрацитовий штиб

Рисунок 2 – Залежність часу вигорання частинки коксової дрібниці (1) та антрацитового штибу (2) від її розміру.

З одержаних результатів видно, що середній час вигорання частинки коксової дрібниці кондиційного розміру складає 48...52 с, а середній час вигорання частинки антрацитового штибу – 72...76 с. Це свідчить про більш низьку реакційну спроможність та інтенсивність виділення теплоти частинкою антрацитового штибу порівняно з частинкою коксиду, що зумовлює температурний рівень процесу спікання та тривалість перебування одиничних об'ємів шихти у зоні високої температури.

Виконані дослідження щодо оптимізації режимів роботи чотирьохвалкової дробарки під час подрібнювання коксової дрібниці та антрацитового штибу вказують на те, що природні властивості палива суттєво впливають на вихід кондиційної фракції за стабільним режимом дроблення.

#### Висновки.

1. Дослідження механізму дроблення у валковому агрегаті, дозволили зробити висновок про необхідність змінювання схеми дроблення палива з уведенням його попереднього розсівання для зниження впливу стиральних навантажень на подрібнювальний матеріал.

2. Максимальний вихід кондиційної фракції (+0,5...-3,0) мм під час дроблення коксової дрібниці забезпечується за продуктивності валкового агрегату 14 т/год., а антрацитового штибу – 12 т/год.

3. Встановлено вплив фракційності дробленого палива на тривалість його згоряння, що зумовлює реалізацію температурного режиму процесу спікання агломераційної шихти. Одержані результати дають змогу безпосередньо підійти до вирішення питання оптимізації теплового режиму процесу спікання шихти з використанням раніше отриманої моделі [10], що враховує внутрішнє теплове виділення в одиничному об'ємі, а також встановити закономірності формування структури шару полідисперсної шихти, з метою раціонального розподілу палива та хімічних компонентів за висотою шару в процесі агломерації.

### Бібліографічний перелік

1. Ефимов С.П., Ефименко Г.Г. Влияние крупности топлива на процесс агломерации и качество агломерата. *Известия вузов. Черная металлургия*. 1970. № 9. С. 21–25.
2. Карымов Д.В., Губин Г.В., Сaitгареев Л.Н. Влияние расхода твердого топлива на показатели спекания смеси гематитовых и магнетитовых концентратов. *Вестник Криворожского технического университета*. 2011. № 27. С. 149–151.
3. Бережной Н.Н., Мовчан В.П. Обогащение и окускование сырья. Кривой Рог, 2000. 365 с.
4. Крижевский А.З., Рудовский Г.И. Камышный Ю.А. Влияние гранулометрического состава спекаемой шихты на расход агломерационного топлива. *Металлургическая и горно-рудная промышленность*. 1992. № 1. С. 4–6.
5. Мищенко И.М., Кочура В.В., Асламова Я.Ю., Стамбулжи Г.И. Совершенствование технологии и оборудования агломерационного производства. *Металлургические процессы и оборудование*. 2011. № 3. С. 35–44.
6. Machida Satoshi, Higuchi Takahide, Oyama Nobuoki Optimization of coke breeze segregation in sintering bed under high pizolite ore ratio. *ISIJ Int*. 2009. № 5. P. 667–675.
7. Борисов В.М., Карабасов Ю.С., Ловчиновский Э.В. Пути повышения газопроницаемости агломерационных шихт. *Окускование руд*. Серия 3. Вып. 3. ЦНИИ информации и технико-экономических исследований черной металлургии, 1973. С. 29–42.
8. Новак, С.Б., Гармаш Н.И., Мартыненко В.А. Теория и практика управления агломерационным процессом. Кривой Рог. 2006. 340 с.
9. Карабасов Ю.С., Валавин С.М. Использование топлива в агломерации. Москва : Металлургия, 1976. 264 с.
10. Мных А.С. Синтез трехмерной модели теплового режима процесса спекания агломерационной шихты. *Вісник Криворізького національного університету*. 2014. № 38. С. 174–177.

### References

1. Efimov S.P., Efimenko G.G. Vliyanie krupnosti topliva na protsess aglomeratsii i kachestvo aglomerata. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*. 1970. No. 9. S. 21–25.
2. Karymov D.V., Gubin G.V., Saitgareev L.N. Vliyanie rashoda tverdogo topliva na pokazateli spekaniya smesi gematitovykh i magnetitovykh kontsentratov. *Vestnik Krivorozhskogo tekhnicheskogo universiteta*. 2011. No. 27. С. 149–151.
3. Berezhnoy N.N., Movchan V.P. Obogashchenie i okuskovanie syr'ya. Krivoy Rog. 2000. 365 s.
4. Krizhevskiy A.Z., Rudovskiy G.I. Kamyshnyy Yu.A. Vliyanie granulometricheskogo sostava spekaemoy shikhty na rashod aglomeratsionnogo topliva. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'*. 1992. No. 1. S. 4–6.
5. Mishchenko I.M, Kochura V.V., Aslamova Ya.Yu., Stambuldzhi G.I. Sovershenstvovanie tekhnologii i oborudovaniya aglomeratsionnogo proizvodstva. *Metallurgicheskie protsessy i oborudovanie*. 2011. No. 3. S. 35–44.
6. Machida S., Higuchi T., Oyama N. Optimization of coke breeze segregation in sintering bed under high pizolite ore ratio. *ISIJ Int*. 2009. No. 5. P. 667–675.
7. Borisov V.M., Karabasov Yu.S., Lovchinovskiy E.V. Puti povysheniya gazopronitsaemosti aglomeratsionnykh shikht. *Okuskovanie rud*. Seriya 3. Iss. 3. ЦТСНИИ информатсии i tekhniko-ekonomicheskikh issledovaniy chernoy metallurgii, 1973. s. 29–42.
8. Novak S.B., Garmash N.I., Martynenko V.A. Teoriya i praktika upravleniya aglomeratsionnym protsessom. Krivoy Rog, 2006. 340 s.

9. Karabasov Yu.S, Valavin S.M. Ispol'zovanie topliva v aglomeratsii. Moskva : Metallurgiya, 1976. 264 s.

10. Mhykh A.S. Sintez trekhmernoy modeli teplovogo rezhima protsessa spekaniya aglomeratsionnoy shikhty. *Visnyk Kryvoriz'kogo natsional'nogo universytetu*. 2014. No. 38. S. 174–177.

**Mnykh Anton**, professor, doctor technical sciences, Zaporozhe national university. ORCID: 0000-0001-5421-9778

**Pazyuk Mikhail**, head of department, doctor technical sciences, Zaporozhe national university. ORCID: 0000-0001-5424-0462

**Ovchinnikova Irina**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporozhe national university. ORCID: 0000-0002-4035-412X

**Baryshenko Elen**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporozhe national university. ORCID: 0000-0002-6642-6341

### DEVELOPMENT OF HARD FUEL PREPARING FOR THERMAL TREATMENT OF SINTERING MIXTURE

The of more micronizing of coke change, that results in the decline of mechanism of crushing of sintering mixture are investigated in-process in an ag-gregate with the purpose of optimization of its work and also feature of burning of hard fuel in the process of agglomeration. A basic energy of sintering process source is warmth of hard fuel burning as which is a coke change or anthracite culm. Preparation of fuel consists in its growing shallow to the required factious composition in crushing-crumbling setting. Dependences between a temperature in the area of burning and gas dynamics of layer for sintering mixture from factionalism of the used fuel, and also between intensity of burning and composition of gases in the area of burning are set. It is educed, that at burning of coke change a largeness a 0,5...3,0 mm more high temperature is fixed as compared to faction a 3,0...5,0 mm; intensity of burning increases because mailtenance of carbon monoxide in off-gas. The chart of process of crushing of hard fuel is described in a four-high crusher and describing this process system of equalities. The series of experiments on growing of coke change and culm shallow for determination of the optimal productivity of crusher are carried out. The analysis of the got results shows that at the stable mode of crushing the spectrum of factionalism of the crushed fuel depends on its natural properties. The researches on fixing time of burning down of standard faction of hard fuel are carried out. Researches of crushing mechanism in a rolling aggregate allowed to draw conclusion about the necessity of change of chart of crushing of fuel with its preliminary classification for the purpose of decline of influence of the wearing down loading on the ground down material.

Keywords: agglomeration, incineration of hard fuel, coke change, anthracite culm, experiments

Стаття надійшла 12.03.2021 р.

**Харченко Олександр Вікторович**, докторант, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0003-3717-3872

**Лічконенко Наталія Володимирівна**, старший викладач, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-7960-061X

## ДИФЕРЕНЦІАЛЬНІ КОЕФІЦІЄНТИ ЗАСВОЄННЯ В СИСТЕМАХ КОНТРОЛЮ СТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ВИРОБНИЦТВА

З використанням методу хімічних потенціалів Гіббса виконано термодинамічний аналіз систем «метал-шлак» і «метал-шлак-газ». Введено поняття диференціальних коефіцієнтів засвоєння (ДКЗ), які враховують всі перехресні ефекти впливу одних хімічних елементів у металі на вміст інших. Дано визначення ДКЗ як змінювання маси  $i$ -го елемента в металі за додаванням одиниці маси  $j$ -го елемента до системи. Отримано аналітичні вирази для ДКЗ, що необхідні для ефективного вирішення зворотної задачі в системах управління процесами плавлення та легування рідкої сталі. Сформульовано специфічні вимоги до компонентів квадратної матриці ДКЗ щодо її дії на вектори валентностей хімічних елементів у шлаку та складу рівноважного металу і шлаку. Запропоновано спосіб перевірки термодинамічних моделей багатокомпонентних розчинів у металі та шлаку за допомогою аналітичного обчислення ДКЗ, що використовують. Введено поняття диференціальної концентраційної матриці (ДКМ) як похідної від ДКЗ, елементи якої дорівнюють змінюванню концентрації  $i$ -го елемента в металі за додавання одиниці маси  $j$ -го елемента до системи. Показано, що ДКМ може бути використана для класифікації різних матеріалів за їх впливом на вміст кисню, сірки, фосфору та інших домішок у сталі в точці поточного стану системи «метал-шлак-газ». Отримано системи нерівностей з матрицями ДКЗ або ДКМ для оптимізації кількості матеріалів симплекс-методом за умови гарантованого попадання в заданий хімічний склад напівпродукту або марочний склад сталі. Виконано аналіз можливого впливу технологічних та організаційних обмежень на вирішення розширеної системи нерівностей. Зроблено висновок, що використання ДКЗ є ключовою особливістю та необхідним елементом сучасних комп'ютерних систем управління плавкою і позапічної обробкою сталі. Наведено приклади практичного застосування ДКЗ у системах проектування та контролю сталеплавильного виробництва.

Ключові слова: сталь, плавка, коефіцієнти засвоєння, шлак, матеріали, феросплави, розкислювання, легування, матриця

*Вступ.* Коефіцієнти засвоєння здавна застосовують у металургійному виробництві під час визначення кількості шихтових або легуючих матеріалів, що потрібно для одержання необхідного складу напівпродукту або готового металу. Використовувані величини засновані на середньостатистичних даних, характерних для даного періоду плавки, складу вихідного металу, одержуваної марки сталі та усталеного набору матеріалів. Будь-яке відхилення зазначених параметрів у той чи інший бік з великою ймовірністю призводить до виникнення позаштатних ситуацій та, як наслідок, до виробничого браку. Причина цього полягає в тому, що в дійсності коефіцієнти засвоєння не є константами, а залежать від температури, складу металевої, шлакової та газової фаз, а також від складу застосовуваних шихтових і легуючих матеріалів. Більш того, засвоєння одних елементів може зменшуватися або збільшуватися за додаванням інших хімічних елементів, тобто існують перехресні ефекти, вплив яких є відомим лише на емпіричному рівні для окремих випадків.

*Постановка завдання.* Існує принципова можливість точного обчислення коефіцієнтів засвоєння, в тому числі перехресних, якщо є адекватна термодинамічна модель системи «метал-шлак-газ». У роботі ставиться завдання отримати аналітичні вирази для ДКЗ, які можна було б безпосередньо використовувати для розв'язання зворотної задачі термодинамічного аналізу системи «метал-шлак-газ» в сталеплавильному виробництві, тобто завдання оптимізації кількості матеріалів з гарантованим попаданням у заданий склад напівпродукту або готового металу.

*Основна частина досліджень.* Межа можливостей, що надаються знанням середньостатистичних коефіцієнтів засвоєння, була досягнута в інформаційно-технологічній системі «Форвард» [1], де оптимальні кількості шихтових матеріалів розраховували без врахування складних фізико-хімічних процесів, що відбуваються в сталеплавильному агрегаті (або ковші). Зокрема, одним з істотних її недоліків була неможливість оптимізації кількостей неметалічних матеріалів, що не давало можливості проектувати технології десульфурації, дефосфорації, прямого легування тощо. В іншій системі «Оракул» [2] зазначені обмеження були частково зняті, але залишилися серйозні проблеми з адекватністю та стійкістю одержаних результатів.

У загальному вигляді рівноважний стан у системі «метал-шлак» або «метал-шлак-газ» може бути представлено наступною системою рівнянь:

$$F_i(m_1, m_2, \dots, m_k; \bar{m}_{[1]}, \bar{m}_{[2]}, \dots, \bar{m}_{[k]}; \bar{m}_{(1)}, \bar{m}_{(2)}, \dots, \bar{m}_{(k)}) = 0, \quad (1)$$

де  $m_1, m_2, \dots, m_k$  – маси елементів в системі;  $\bar{m}_{[1]}, \bar{m}_{[2]}, \dots, \bar{m}_{[k]}$  – рівноважні маси елементів в металі;  $\bar{m}_{(1)}, \bar{m}_{(2)}, \dots, \bar{m}_{(k)}$  – рівноважні маси елементів в шлаку.

Іншими словами, якщо задані маси елементів, то така модель «повинна» розподіляти їх між металом, шлаком і газом. Із системи рівнянь (1) методом неявного диференціювання знаходяться величини  $U_{ij}$ :

$$U_{ij} = \frac{\partial m_{[i]}}{\partial m_j} = - \left[ \frac{\partial F_i}{\partial m_{[j]}} \right]^{-1} \cdot \left[ \frac{\partial F_i}{\partial m_j} \right] \Bigg|_{m_{[i]} = \bar{m}_{[i]}}, \quad (2)$$

які складають квадратну матрицю і є шуканими диференціальними коефіцієнтами засвоєння (ДКЗ). Фізичний сенс величин ДКЗ досить простий: «на скільки зміниться маса елемента  $i$  в металі за додаванням одиниці маси елемента  $j$  до системи». Таким чином, з'являється можливість врахувати всі перехресні ефекти впливу одних елементів на вміст інших.

Разом з тим, формула загального вигляду (2) не дає уявлення про структуру ДКЗ і є досить проблематичною з точки зору обсягу та стійкості обчислень за великої кількості врахованих елементів. Представляється доцільним, використовуючи формалізм термодинамічної моделі, привести ДКЗ до компактного вигляду, зручного як для проведення обчислень, так і аналізу їх структури.

*Виведення диференціальних коефіцієнтів засвоєння в явному вигляді*

За базову термодинамічну модель системи «метал-шлак-газ» (1) використовують детерміновану фізико-хімічну модель [3–6], яка найбільш точно описує процеси, що відбуваються в сталеплавильному агрегаті. Суттєвою характерною особливістю даної моделі є врахування електронного вкладу в хімічний потенціал елементів у шлаку. Далі буде показано, що перевірка адекватності цієї моделі може бути виконаною з використанням отриманих виразів для ДКЗ незалежно від прийнятих моделей металевих і шлакових розчинів.

Виведемо спочатку ДКЗ для системи «метал-шлак». Вихідна система  $k + 1$  нелінійних рівнянь, яка заснована на рівності хімічних потенціалів елементів в металі та шлаку, в цьому разі має вигляд:

$$\begin{cases} \frac{x_{(i)}}{x_{[i]}} = \frac{K_{[i]} \cdot \gamma_i}{\psi_i} \exp\left(-\frac{\mu \cdot \nu_i}{R \cdot T}\right), \quad i = 1..k \\ \sum_{i=1}^k x_{(i)} \cdot \nu_i = 0 \end{cases}, \quad (3)$$

де  $x_{(i)}$  – молярні частки елементів у шлаку;  $x_{[i]}$  – молярні частки елементів у метали;  $K_{[i]}$  – константи рівноваги «метал-шлак»;  $\gamma_i$  – коефіцієнти активності елементів у метали;  $\psi_i$  – коефіцієнти активності елементів у шлаку;  $\nu_i$  – валентності елементів у шлаку;  $\mu$  – рівень Фермі електронів в шлаку, або окислювально-відновний потенціал системи;  $T$  – температура в системі;  $R$  – універсальна газова постійна.

Виконуємо такі перетворення над системою рівнянь (3):

1. Переходимо від мольних часток до чисел молей елементів відповідно в метали  $n_{[i]} = N_m \cdot x_{[i]}$  і шлаку  $n_{(i)} = N_s \cdot x_{(i)}$ , де  $N_m$  і  $N_s$  – загальне число молей в метали та шлаку. В цьому разі сума молей кожного елемента в метали та шлаку дорівнює числу молей цього елемента в системі  $n_i = n_{[i]} + n_{(i)}$ .

2. Вводимо позначення  $A_i = \ln\left(\frac{K_{[i]} \cdot \gamma_i}{\psi_i}\right)$  і назвемо величини  $A_i$  логарифмами консолідованих (або ефективних) констант рівноваги «метал-шлак».

3. Окислювально-відновний потенціал системи  $\mu$  будемо далі вимірювати в одиницях  $R T$ . Таким чином, знаменник  $R T$  зникне.

4. Вводимо змінну  $Y = \ln(N_m / N_s)$ , яка дорівнює натуральному логарифму зворотної величини мольної кратності шлаку.

Перетворена система рівнянь після підстановки  $n_{[i]} = n_i - n_{(i)}$  матиме наступний вигляд:

$$\begin{cases} n_{(i)} = \frac{n_i}{1 + \exp(-A_i + Y + \mu \cdot \nu_i)}, \quad i = 1..k \\ \sum_{i=1}^k n_{(i)} \cdot \nu_i = 0 \end{cases}. \quad (4)$$

В отриманих рівняннях число молей елемента в шлаку  $n_{(i)}$  виражається через число молей даного елемента в системі та змінні  $\mu$  і  $Y$ . Наступний крок – виключити змінні  $n_{(i)}$ , скориставшись тим фактом, що суму молей в шлаку можна представити двома способами: як суму величин  $n_{(i)}$  або як частку загального числа молей в системі  $N$ , виражену через змінну  $Y$ .

Прирівнюючи отримані вирази для суми молей в шлаку, приходимо до компактною системі двох нелінійних рівнянь відносно невідомих  $\mu$  і  $Y$ , яка повністю еквівалентна вихідній системі (3)

$$\begin{cases} F_1 = \sum_{i=1}^k \frac{n_i \cdot \nu_i}{1 + \exp(-A_i + Y + \mu \cdot \nu_i)} = 0 \\ F_2 = \sum_{i=1}^k \frac{n_i}{1 + \exp(-A_i + Y + \mu \cdot \nu_i)} - \frac{N}{1 + \exp(Y)} = 0 \end{cases}. \quad (5)$$

Переваги системи рівнянь (5) полягають у тому, що вирішення її чисельними методами є стійким, а необхідна точність досягається приблизно в  $k$  разів швидше, ніж під час вирішення вихідної системи  $k + 1$  нелінійних рівнянь. Окрім того, компактні матриці Якобі системи рівнянь (5) дозволяють отримати ДКЗ в явному вигляді.

Вирішенням системи рівнянь (5) є величини  $\mu$  і  $Y$ , за допомогою яких після підстановки (4) отримуємо рівноважний молярний склад шлаку  $\bar{n}_{(1)}, \bar{n}_{(2)}, \dots, \bar{n}_{(k)}$  і рівноважний молярний склад металу  $\bar{n}_{[1]}, \bar{n}_{[2]}, \dots, \bar{n}_{[k]}$ . Важливо відзначити, що після вирішення даної

системи кількості молей елементів в металі  $n_{[i]}$  і шлаку  $n_{(i)}$ , а також їх суми  $N_m$  і  $N_s$  у всіх наступних виразах є рівноважними величинами. Для зручності читання ми опускаємо ризику над ними.

Використовуючи рівняння (4), представимо число молей елемента  $i$  в металі у вигляді:

$$n_{[i]} = n_i - n_{(i)} = \frac{n_i}{1 + \exp(A_i - Y - \mu \cdot v_i)}. \quad (6)$$

Знайдемо спочатку загальний вигляд матриці мольних ДКЗ. Для цього скористасмося правилом диференціювання складної функції (6)  $n_{[i]} = f_i(n_i, \mu, Y)$ :

$$V_{ij} = \frac{\partial n_{[i]}}{\partial n_j} = \frac{\partial f_i}{\partial n_i} \frac{\partial n_i}{\partial n_j} + \frac{\partial f_i}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial n_j} + \frac{\partial f_i}{\partial Y} \frac{\partial Y}{\partial n_j} \quad (7)$$

Частинні похідні  $\frac{\partial f_i}{\partial n_i}$ ,  $\frac{\partial f_i}{\partial \mu}$ ,  $\frac{\partial f_i}{\partial Y}$  знаходять безпосередньо з рівняння (6) диференціюванням за відповідними змінними. Похідна  $\frac{\partial n_i}{\partial n_j}$  дорівнює символу Кронекера  $\delta_{ij}$ .

У підсумку, після підстановок з (4) і (6), отримуємо структурну формулу для мольних ДКЗ:

$$V_{ij} = \frac{n_{[i]}}{n_i} \cdot \left( \delta_{ij} + v_i \cdot n_{(i)} \frac{\partial \mu}{\partial n_j} + n_{(i)} \frac{\partial Y}{\partial n_j} \right). \quad (8)$$

Решту похідних знаходимо шляхом неявного диференціювання системи рівнянь (5):

$$\left[ \frac{\partial \mu}{\partial n_j}, \frac{\partial Y}{\partial n_j} \right] = -\mathbf{J}_1^{-1} \mathbf{J}_2 = - \left[ \frac{\partial(F_1, F_2)}{\partial(\mu, Y)} \right]^{-1} \left[ \frac{\partial(F_1, F_2)}{\partial n_j} \right] \quad (9)$$

Функціональні матриці  $\mathbf{J}_1$  і  $\mathbf{J}_2$  після підстановок із (4) та (6) набувають наступного вигляду:

$$\mathbf{J}_1 = \left[ \frac{\partial(F_1, F_2)}{\partial(\mu, Y)} \right] = \begin{bmatrix} -\sum_{h=1}^k \frac{n_{(h)} \cdot n_{[h]} \cdot v_h^2}{n_h} & -\sum_{h=1}^k \frac{n_{(h)} \cdot n_{[h]} \cdot v_h}{n_h} \\ -\sum_{h=1}^k \frac{n_{(h)} \cdot n_{[h]} \cdot v_h}{n_h} & \frac{N_s \cdot N_m}{N} - \sum_{h=1}^k \frac{n_{(h)} \cdot n_{[h]}}{n_h} \end{bmatrix} \quad (10)$$

$$\mathbf{J}_2 = \left[ \frac{\partial(F_1, F_2)}{\partial n_j} \right] = \begin{bmatrix} \frac{v_j \cdot n_{(j)}}{n_j} \\ \frac{n_{(j)}}{n_j} - \frac{N_s}{N} \end{bmatrix} \quad (11)$$

Відзначимо, що матриця Якобі  $\mathbf{J}_1$  є симетричною та неопозитивно визначеною. Її визначник (якобіан) дорівнює нулю, коли в системі немає або металу, або шлаку. Знання матриці  $\mathbf{J}_1$  корисно не тільки для розрахунку ДКЗ, а й для чисельного вирішення системи рівнянь (5) методом Ньютона.

Підстановка матриць  $\mathbf{J}_1$  (10) і  $\mathbf{J}_2$  (11) до рівняння (9), дає наступні формули для відсутніх похідних:

$$\frac{\partial \mu}{\partial n_j} = -\frac{1}{D} \left[ \frac{n_{(j)} \cdot v_j}{n_j} \left( \frac{N_s \cdot N_m}{N} - \sum_{h=1}^k \frac{n_{(h)} \cdot n_{[h]}}{n_h} \right) + \left( \frac{n_{(j)}}{n_j} - \frac{N_s}{N} \right) \cdot \sum_{h=1}^k \frac{n_{(h)} \cdot n_{[h]} \cdot v_h}{n_h} \right] \quad (12)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial n_j} = -\frac{1}{D} \left[ \frac{n_{(j)} \cdot v_j}{n_j} \sum_{h=1}^k \frac{n_{(h)} \cdot n_{[h]} \cdot v_h}{n_h} - \left( \frac{n_{(j)}}{n_j} - \frac{N_s}{N} \right) \cdot \sum_{h=1}^k \frac{n_{(h)} \cdot n_{[h]} \cdot v_h^2}{n_h} \right], \quad (13)$$

де  $D$  – якобіан системи (5).

$$D = - \left( \sum_{h=1}^k \frac{n_{(h)} \cdot n_{[h]} \cdot v_h}{n_h} \right)^2 - \left( \frac{N_s \cdot N_m}{N} - \sum_{h=1}^k \frac{n_{(h)} \cdot n_{[h]}}{n_h} \right) \cdot \sum_{h=1}^k \frac{n_{(h)} \cdot n_{[h]} \cdot v_h^2}{n_h}.$$

Найважливішою особливістю отриманих формул для ДКЗ є та обставина, що вони не містять в явному вигляді константи рівноваги та коефіцієнти активності в металі і шлаку. Останні вже враховані в рівноважних величинах  $n_{[1]}, n_{[2]}, \dots, n_{[k]}$ ;  $n_{(1)}, n_{(2)}, \dots, n_{(k)}$ . Це означає, що ДКЗ можуть бути оперативно обчисленими безпосередньо з експериментальних даних про рівноважний склад металу та шлаку незалежно від прийнятих моделей розчинів у відповідних фазах, наприклад, за даними експрес-аналізу відібраних проб.

З іншого боку, ці ж формули дозволяють виконати ефективну експериментальну перевірку адекватності вихідних термодинамічних моделей багатокомпонентного розчину в металі і шлаку шляхом порівняння фактичного  $\Delta n_{\square}$  та розрахункового  $V \Delta n$  змінююапгга вмісту елементів у металі в рівноважних системах «метал-шлак» з близькими елементними складами.

Слід зазначити, що  $V$  – матриця ДКЗ – не може бути довільною. Вона повинна задовольняти таким очевидним умовам:

1. Рівноважний метал, що додають до системи, повинен повністю переїходити в метал:

$$\mathbf{V} \mathbf{n}_{\square} = \mathbf{n}_{\square}. \quad (15)$$

2. Аналогічно, рівноважний шлак, що додають до системи, повинен повністю переходити в шлак, тобто в метал він потрапляти не повинен:

$$\mathbf{V} \mathbf{n}_0 = \mathbf{0}. \quad (16)$$

3. За додаванням до системи малої кількості довільного матеріалу частина його, що переходить у шлак, повинна бути електронейтральною. В системі «метал-шлак» ця вимога приводиться до наступного виразу:

$$\mathbf{V}^T \mathbf{v} = \mathbf{v}. \quad (17)$$

Отримані вище формули для ДКЗ повністю задовольняють всім трьом умовам.

Відзначимо також, що елементи матриці ДКЗ під час переходу від елементного складу до фазового складу системи перетворюються як тензор другого рангу. Матриця ДКЗ має і інші цікаві властивості, обговорення яких виходить за рамки даної роботи.

*Диференціальні коефіцієнти засвоєння в системі «метал-шлак-газ»*

Для системи «метал-шлак-газ» вихідну систему рівнянь (3) доповнимо рівняннями, що виражають рівність хімічних потенціалів елементів у металі та газі:

$$\begin{cases} \frac{x_{(i)}}{x_{[i]}} = \frac{K_{[i]} \gamma_i}{\psi_i} \exp\left(-\frac{\mu v_i}{RT}\right), & i = 1..k \\ \frac{x_{\{i\}}}{x_{[i]}} = \frac{K_{\{i\}} \gamma_i}{\lambda_i}, & i = 1..k \\ \sum_{i=1}^k x_{(i)} v_i = 0 \end{cases}. \quad (18)$$

Підхід з використанням елементного складу газу  $x_{\{i\}}$ , відповідних констант рівноваги «метал-газ»  $K_{[i]}$  і коефіцієнтів активності елементів у газі  $\lambda_i$  розвинене й обговорене у роботах [7–10]. Перевагою такого підходу є уніфікація подання хімічних потенціалів та активностей елементів у газі і можливість одночасного обчислення парціальних тисків багатьох молекулярних і атомарних газів, що входять до складу газової фази.



Методика виведення ДКЗ для трифазної системи принципово не відрізняється від описаної вище процедури виведення ДКЗ для системи «метал-шлак». Тому нижче будуть наведені основні результати, необхідні для практичних розрахунків.

Використовуючи аналогічні перетворення, приводимо систему  $2k+1$  рівнянь (18) до системи трьох рівнянь:

$$\begin{cases} F_1 = \sum_{i=1}^k \frac{n_i v_i}{1 + \exp(-A_i + Y + \mu v_i) [1 + \exp(B_i - Z)]} = 0 \\ F_2 = \sum_{i=1}^k \frac{n_i}{1 + \exp(-A_i + Y + \mu v_i) [1 + \exp(B_i - Z)]} - \frac{N}{1 + \exp(Y) [1 + \exp(-Z)]} = 0, \\ F_3 = \sum_{i=1}^k \frac{n_i}{1 + [1 + \exp(A_i - Y - \mu v_i)] \exp(Z - B_i)} - \frac{N}{1 + \exp(Z) [1 + \exp(-Y)]} = 0 \end{cases} \quad (19)$$

де  $V_i$  – натуральний логарифм консолідованої (ефективної) константи рівноваги «метал-газ»;  $B_i = \ln\left(\frac{K_{[i]} \gamma_i}{\lambda_i}\right)$ ;  $Z = \ln(N_m / N_g)$  – натуральний логарифм величини, що є зворотною до мольної кратності газу.

Результатом вирішення системи рівнянь (19) є набір величин  $\mu, Y, Z$ , за якими визначають рівноважні вмісти елементів у всіх фазах.

Структурна формула для ДКЗ в системі «метал-шлак-газ» має такий вигляд:

$$V_{ij} = \frac{n_{[i]}}{n_i} \left( \delta_{ij} + v_i n_{(i)} \frac{\partial \mu}{\partial n_j} + n_{(i)} \frac{\partial Y}{\partial n_j} + n_{(i)} \frac{\partial Z}{\partial n_j} \right). \quad (20)$$

Частинні похідні для формули (20) обчислюють неявним диференціюванням системи рівнянь (19):

$$\left[ \frac{\partial \mu}{\partial n_j}, \frac{\partial Y}{\partial n_j}, \frac{\partial Z}{\partial n_j} \right] = -\mathbf{J}_1^{-1} \mathbf{J}_2 = - \left[ \frac{\partial(F_1, F_2, F_3)}{\partial(\mu, Y, Z)} \right]^{-1} \left[ \frac{\partial(F_1, F_2, F_3)}{\partial n_j} \right], \quad (21)$$

де

$$\mathbf{J}_1 = \begin{bmatrix} \sum_{h=1}^k n_{(h)} v_h^2 \cdot \left( \frac{n_{(h)}}{n_h} - 1 \right) & \sum_{h=1}^k n_{(h)} v_h \left( \frac{n_{(h)}}{n_h} - 1 \right) & \sum_{h=1}^k \frac{n_{(h)} n_{\{h\}} v_h}{n_h} \\ \sum_{h=1}^k n_{(h)} v_h \cdot \left( \frac{n_{(h)}}{n_h} - 1 \right) & \sum_{h=1}^k \frac{n_{(h)}^2}{n_h} - \frac{N_s^2}{N} & \sum_{h=1}^k \frac{n_{(h)} n_{\{h\}}}{n_h} - \frac{N_s N_g}{N} \\ \sum_{h=1}^k \frac{n_{(h)} n_{\{h\}} v_h}{n_h} & \sum_{h=1}^k \frac{n_{(h)} n_{\{h\}}}{n_h} - \frac{N_s N_g}{N} & \sum_{h=1}^k \frac{n_{(h)}^2}{n_h} - \frac{N_g^2}{N} \end{bmatrix} \quad (22)$$

$$\mathbf{J}_2 = \begin{bmatrix} \frac{n_{(j)} v_j}{n_j} \\ \frac{n_{(j)}}{n_j} - \frac{N_s}{N} \\ \frac{n_{\{j\}}}{n_j} - \frac{N_g}{N} \end{bmatrix} \quad (23)$$

Через громіздкість виразів ми не приводимо частинні похідні до явного вигляду, надаючи можливість читачеві зробити це самостійно. Для практичних цілей достатньо обчислити  $\mathbf{J}_1$  і  $\mathbf{J}_2$ , а далі використовувати чисельні методи матричної алгебри.

Порівнюючи рівняння (8), (20) і (5), (19) попарно, не можна не відзначити суворе виконання *принципу відповідності*, тобто за відсутності газової фази формули (19) і (20) для системи «метал-шлак-газ» переходять у формули (5) і (8), справедливі для двофазної рівноваги «метал-шлак».

У подальших розрахунках буде фігурувати матриця масових ДКЗ  $U$ , елементи якої обчислюють з мольної матриці  $V$  за формулою

$$U_{ij} = V_{ij} \frac{M_i}{M_j}, \quad (24)$$

де  $M_i, M_j$  – атомні маси елементів  $i$  та  $j$  відповідно.

*Диференціальна концентраційна матриця*

Матрицю  $W$  з елементами  $W_{ij} = \partial x_{[i]} / \partial m_j$ , де  $x_{[i]}$  – масова частка елементу  $i$  в металі, визначимо як диференціальну концентраційну матрицю (ДКМ). Використовуючи правило диференціювання складної функції  $x_{[i]} = \frac{m_{[i]}}{\sum_{j=1}^k m_{[j]}}$ , виразимо  $W_{ij}$  через елементи

матриці  $U$ :

$$W_{ij} = \frac{1}{M_m} \left( U_{ij} - x_{[i]} \sum_{h=1}^k U_{hj} \right), \quad (25)$$

де  $M_m$  – маса металу.

Фізичний сенс елементів ДКМ: «на скільки зміниться масова частка елемента  $i$  в металі за додаванням одиниці маси елемента  $j$  до системи».

Множення матриці  $W$  на вектори рівноважних складів фаз і будь-яких їх лінійних комбінацій має результатом нульовий вектор. Це відображає той факт, що додавання в систему або відбирання з системи рівноважних металу, шлаку і газу в будь-якому співвідношенні не впливає на концентрації елементів у металі.

Додавання до системи малої кількості деякого матеріалу з вектором елементного складу  $\Delta b$  призводить до змінювання масових часток елементів у металі на величину  $\Delta x_{[i]} = W \Delta b$ . Таким чином, за допомогою ДКМ можна класифікувати будь-який матеріал за його впливом на концентрацію елементів у металі в точці поточного стану системи. Наприклад, якщо  $\Delta x_{[S]} < 0$ , то матеріал є десульфуратором, якщо  $\Delta x_{[O]} < 0$  – є розкислювачем тощо.

Знання матриць ДКЗ і ДКМ дозволяє розробляти та/або оперативно підбирати найбільш ефективні склади і оптимальні кількості всіх матеріалів, необхідних для проведення плавки сталі.

*Застосування ДКЗ і ДКМ для оптимізації матеріалів*

Матриці ДКЗ і ДКМ безпосередньо використовують для вирішення задачі оптимізації кількості матеріалів з гарантованим попаданням у заданий склад напівпродукту або готового металу. Критерієм оптимальності при цьому служить мінімум сумарної вартості обраних матеріалів. Далі під матеріалами ми матимемо на увазі широкий клас власне матеріалів, включаючи феросплави, шлакоутворювальні матеріали, розкислювачі, лігатури, вуглецеві матеріали, а також синтетичні шлаки і флюси, кисень, інертні гази та всі види енергоносіїв, в тому числі природний газ і електроенергію.

Для того, щоб напівпродукт або готовий метал задовольняв заданим обмеженням за хімічним складом, потрібно, щоб виконувалася система  $2k-2$  нерівностей ( $k$  – кількість елементів). У матричному запису вона може бути компактно подана наступним чином:

$$\begin{cases} \frac{\mathbf{U}^H(\mathbf{P}^H + \mathbf{B}^H\mathbf{X})}{\mathbf{I}^T\mathbf{U}^H(\mathbf{P}^H + \mathbf{B}^H\mathbf{X})} \geq \mathbf{F}^H \\ \frac{\mathbf{U}^B(\mathbf{P}^B + \mathbf{B}^B\mathbf{X})}{\mathbf{I}^T\mathbf{U}^B(\mathbf{P}^B + \mathbf{B}^B\mathbf{X})} \leq \mathbf{F}^B \end{cases}, \quad (26)$$

де  $\mathbf{U}^H, \mathbf{U}^B$  – матриці масових диференціальних коефіцієнтів засвоєння (нижня та верхня межа);  $\mathbf{P}^H, \mathbf{P}^B$  – вектори фактичного вихідного елементного складу відповідних систем до завантаження матеріалів (нижня та верхня межа), т;  $\mathbf{B}^H, \mathbf{B}^B$  – матриці елементного складу всіх доступних матеріалів (нижня та верхня межа), масові частки;  $\mathbf{X}$  – шуканий вектор оптимальних мас матеріалів, т;  $\mathbf{F}^H, \mathbf{F}^B$  – вектори складу металу, регламентованого стандартом (готовий метал) або технологічною інструкцією (напівпродукт), (нижня та верхня межа), масові частки;  $\mathbf{I}^T$  – одиничний вектор.

Матриці  $\mathbf{U}^H, \mathbf{U}^B$  отримують із рівнянь (18)-(24) шляхом термодинамічного розрахунку рівноваги в системах «метал-шлак-газ», які мають поточні склади  $\mathbf{P}^H + \mathbf{B}^H\mathbf{X}$  і  $\mathbf{P}^B + \mathbf{B}^B\mathbf{X}$  відповідно.

Вектори  $\mathbf{B}^H\mathbf{X}$  і  $\mathbf{B}^B\mathbf{X}$  мають сенс надходження до системи хімічних елементів з матеріалами  $\mathbf{X}$ .

Елементарними перетвореннями систему нерівностей (26) приведемо до вигляду  $\mathbf{HX} \leq \mathbf{H}_0$ , який є придатним для її вирішення симплекс-методом:

$$\begin{cases} (\mathbf{F}^H\mathbf{I}^T - \mathbf{E})\mathbf{U}^H\mathbf{B}^H\mathbf{X} \leq (\mathbf{E} - \mathbf{F}^H\mathbf{I}^T)\mathbf{U}^H\mathbf{P}^H \\ (\mathbf{E} - \mathbf{F}^B\mathbf{I}^T)\mathbf{U}^B\mathbf{B}^B\mathbf{X} \leq (\mathbf{F}^B\mathbf{I}^T - \mathbf{E})\mathbf{U}^B\mathbf{P}^B \end{cases}. \quad (27)$$

В матрицях  $\mathbf{B}^H$  і  $\mathbf{B}^B$  береться відповідно нижній і верхній склад матеріалів за всіма елементами, виключаючи розчинник (як правило, залізо), масову частку якого обчислюють як доповнення до одиниці. Дві нерівності, які відповідають залізу, із системи рівнянь (27) виключають.

У деяких випадках (наприклад, під час легування на злив) замість ДКЗ можна використовувати матрицю ДКМ. При цьому вихідна система нерівностей (26), що забезпечує гарантоване потрапляння у заданий склад, значно спрощується:

$$\begin{cases} \mathbf{S}^H + \mathbf{W}^H\mathbf{B}^H\Delta\mathbf{X} \geq \mathbf{F}^H \\ \mathbf{S}^B + \mathbf{W}^B\mathbf{B}^B\Delta\mathbf{X} \leq \mathbf{F}^B \end{cases}, \quad (28)$$

де  $\mathbf{S}^H, \mathbf{S}^B$  – вектори поточного елементного складу металу (нижня та верхня межа), масові частки;  $\mathbf{W}^H, \mathbf{W}^B$  – диференційні концентраційні матриці (нижня та верхня межа).

Перетворимо систему нерівностей (28) до виду  $\mathbf{HX} \leq \mathbf{H}_0$ :

$$\begin{cases} \mathbf{W}^H\mathbf{B}^H\mathbf{X} \geq \mathbf{F}^H - \mathbf{S}^H - \mathbf{W}^H\mathbf{B}^H\mathbf{X}_0 \\ \mathbf{W}^B\mathbf{B}^B\mathbf{X} \leq \mathbf{F}^B - \mathbf{S}^B - \mathbf{W}^B\mathbf{B}^B\mathbf{X}_0 \end{cases}. \quad (29)$$

Отримані нерівності (27) і (29) доповнимо системою нерівностей виду  $\mathbf{RX} \leq \mathbf{R}_0$ , що враховують різноманітні технологічні й організаційні обмеження, такі як:

- необхідна і допустима маса напівпродукту або готового металу;
- фактичні кількості наявних в цеху (на складі) матеріалів;
- обмеження на склад групи та частку окремих матеріалів, наявність обов'язкових матеріалів;
- гранично допустиме змінювання температури металу під час завантаження матеріалів;
- граничні параметри дозаторів (фурм, пальників, електрорегуляторів);

- граничні параметри металургійного агрегату, включаючи його мінімальну та максимальну продуктивність, завантаженість, допустиму температуру робочого об'єму;
- часові обмеження;

Розширена система нерівностей щодо шуканого вектора матеріалів  $\mathbf{X}$  матиме вигляд:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{H} \\ \mathbf{R} \end{bmatrix} \mathbf{X} \leq \begin{bmatrix} \mathbf{H}_0 \\ \mathbf{R}_0 \end{bmatrix}. \quad (30)$$

Слід зазначити, що додаткові обмеження можуть суттєво вплинути на результат вирішення системи нерівностей. Наприклад, можлива повна заміна одних матеріалів на інші, зміщення температурного інтервалу. Окрім того, додаткові обмеження, як правило, призводять до підвищення сумарної вартості матеріалів.

Систему нерівностей (30) вирішують ітераційно двоїтим симплекс-методом з використанням швидкого алгоритму відкладених обчислень. При цьому мінімізують функціонал загальної вартості матеріалів, який дорівнює  $\mathbf{Q}^T \mathbf{X}$ , де  $\mathbf{Q}$  – вектор цін. Ітерації припиняють, коли модуль вектора  $\Delta \mathbf{X} = \mathbf{X} - \mathbf{X}_0$  виявляється менше деякої малої величини.

*Висновки.* Викладені теоретичний підхід і розрахункова схема дає змогу ефективно вирішувати задачі оптимального управління та проектування плавки сталі в практично необмеженому діапазоні вхідних і вихідних параметрів. Відповідні алгоритми для ДСП, кисневого конвертера, установок «ківш-піч» і легування на зливні реалізовано в комп'ютерних системах проектування, контролю й управління плавкою сталі, що працюють в реальному масштабі часу [11–13]. Алгоритм з використанням ДКЗ реалізовано також в навчально-науковому програмному комплексі «Excalibur» [14]. Загалом використання ДКЗ є ключовою особливістю і необхідним елементом сучасних комп'ютерних систем управління плавкою і позапічної обробкою сталі.

### Бібліографічний перелік

1. Харченко А.В., Пономаренко А.Г., Храпко С.А., Иноземцева Е.Н. Разработка информационно-технологической системы «ФОРВАРД» для управления металлургическими процессами в реальном масштабе времени. *Известия Вузов. Черная металлургия*. 1991. № 12. С. 89–91.
2. Храпко С.А., Иноземцева Е.Н., Харченко А.В. Термодинамическая модель системы металл-шлак-газ и интегрированная система «Оракул»: использование для прогнозных расчётов и управления в составе АСУТП и разработки сталеплавильных процессов. «Тезисы докладов конф. «Моделирование физико-химических систем и технологических процессов в металлургии». Новокузнецк : наука, 1991. С. 222–223.
3. Харченко А.В., Будаква С.А. Интегрированный расчет материального, энергетического и теплового балансов плавки в системах управления сталеплавильными процессами. Труды Девятого конгресса сталеплавильщиков. Старый Оскол, 17-19.10.2006. Москва : Черметинформация, 2007. С. 178–187.
4. Харченко А.В., Пономаренко А.Г., Корзун Е.Л. Термодинамическая модель многокомпонентной конденсированной фазы. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2004. № 8(228). С. 135–139.
5. Харченко А.В., Синяков Р.В. Термодинамическая модель многокомпонентной жидкой шлаковой фазы / А.В. Харченко. *Металургія : наукові праці ЗДІА*. 2016. Вип. 2(36). С. 16–22.
6. Харченко А.В. Теплоёмкость и другие термодинамические функции смешения многокомпонентной конденсированной фазы. *Металургія : наукові праці ЗДІА*. 2012. Вип. 2(27). С. 20–28.
7. Харченко А.В., Пономаренко А.Г. Термодинамическое моделирование системы металл-шлак-газ с учетом тепла химических реакций. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2004. № 8. С. 40–43.
8. Харченко А.В. Термодинамическое моделирование системы «металл-шлак-газ» с учетом энтальпийного теплового баланса. *Метал та лиття України*. 2005. Том 13. № 6. С. 13–17.
9. Харченко А.В., Личконенко Н.В. Вторичное электротермическое легирование и рафинирование металла с участием газовой фазы. *Металургія : наукові праці ЗДІА*. 2016. Вип. 1(35). С. 9–13.

10. Харченко А.В., Синяков Р.В., Личконенко Н.В. Применение метода химических потенциалов Гиббса в черной металлургии. *Металургія : наукові праці ЗДІА*. 2017. Вип. 2(38). С. 20–25.
11. Синяков Р.В. Разработка технологии выплавки и внепечной обработки стали с использованием программного комплекса «DesigningMelt». *Современная электрометаллургия*. 2011. № 2. С. 34–37.
12. Синяков Р.В., Харченко А.В. Автоматизированное проектирование и управление кислородно-конвертерной плавкой. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2018. № 3. С. 14–26.
13. Харченко, А.В., Ковалев В.Л., Личконенко Н.В., Ляшенко Р.П. Усовершенствование системы контроля сталеплавильного производства «Мастер». *Металургія : наукові праці ЗДІА*. 2019. Вип. 2(42). С. 11–15.
14. Харченко А.В., Личконенко Н.В., Мосейко Ю.В. Возможности и перспективы использования программы «Excalibur» в учебном процессе. *Металургія : наукові праці ЗДІА*. 2013. Вип. 1(29). С. 169–175.

### References

1. Kharchenko A.V., Ponomarenko A.G., Khrapko S.A., Inozemceva E.N. Razrabotka informacionno-tekhnologichnoy systemy «Forward» dlya uoravlinnya metalurgijnymy processamy v real'nomu masshtabi chasu. *Izvestiya Vuzov, Chernaya metallurgiya*. 1991. No 12. S. 89–91.
2. Khrapko S.A., Inozemceva E.N., Kharchenko A.V. Termodinamicheskaya model' sisteny «metall-shlak-gaz» i integrirovannaya sistema «Orakul»: ispol'zovanie dlya prognoznnykh raschetov i upravleniya v sostave ASUTP i razrabotki staleplavil'nykh processov. «Tezisy dokladov konferencii «Modelirovanie fiziko-khimicheskikh sistem i tekhnologicheskikh processov v metallurгии». Novokuzneck : nauka, 1991. S. 222–223.
3. Kharchenko A.V., Budakva S.A. Integrirovannyi raschet material'nogo, energeticheskogo i teplovogo balansov plavki v sistemakh upravleniya staleplavil'nymi processami. Trudy Devyatogo kongressa staleplavil'shchikov. Staryj Oskol. 17-19.10.2006. Moskva : Chermetinformaciya, 2007. S. 178–187.
4. Kharchenko A.V., Ponomarenko A.G., Korzun E.L. Termodinamicheskaya model' mnogokomponentnoy kondensirovannoy fazy. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'*. 2004. No 8(228). S. 135–139.
5. Kharchenko A.V., Sinyakov R.V. Termodinamicheskaya model' mnogokomponentnoy hidkoy shlakovoy fazy. *Metallurgiya. Naukovi praci ZDIA. Zaporizhzhya*. 2016. Iss. 2(36), S. 16–22.
6. Kharchenko A.V. Teploemkost i drugie termodinamicheskie funktsii smesheniya mnogokomponentnoy kondensirovannoy fazy. *Metallurgiya. Naukovi praci ZDIA. Zaporizhzhya*. 2012. Iss. 2(27), S. 20–28.
7. Kharchenko A.V., Ponomarenko A.G. Termodinamicheskoe modelirovanie sistemy metal-shlak-gaz s uchetom tepla khimicheskikh reaktsiy. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'*. 2004. No 8(228). S. 40–43.
8. Kharchenko A.V. Termodinamicheskoe modelirovanie sistemy metal-shlak-gaz s uchetom ental'pii pynogo teplovogo balansa. *Metal ta lyttya Ukrainy*. 2005. Iss. 13. No 6. S. 13–17.
9. Kharchenko A.V., Lichkonenko N.V. Vtorichnoye elektrotermicheskoe legirovanie i rafinirovanie metalla s uchetom gazovoy fazy. *Metallurgiya. Naukovi praci ZDIA. Zaporizhzhya*. 2016. Iss. 1(35), S. 9–13.
10. Kharchenko A.V., Sinyakov R.V., Lichkonenko N.V. Primenenie metoda khimicheskikh potencialov Gibbsa v chernoy metallurgii. *Metallurgiya. Naukovi praci ZDIA. Zaporizhzhya*. 2017. Iss. 2(38). S. 20–25.
11. Sinyakov R.V. Razrabotka tekhnologii vyplavki i vnepechnoy obrabotki stali s ispol'zovaniem programmnoy kompleksa «DesigningMelt». *Sovremennaya elektrometallurgiya*. 2011. No 2. S. 34–37.
12. Sinyakov R.V., Kharchenko A.V. Avtomatizirovannoe proektirovanie i upravlenie kislorodno-konverternoy plavkoy. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya promyshlennost'*. 2018. No 3. S. 14–26.
13. Kharchenko A.V., Kovalev V.L., Lichkonenko N.V., Lyashenko R.P. Usovershenstvovanie sistemy kontrolya staleplavil'nogo proizvodstva «Master». *Metallurgiya. Naukovi praci ZDIA*. 2019. Iss. 2(42). S. 11–15.
14. Kharchenko A.V., Lichkonenko N.V., Mosejko Yu.V. Vomohnosti i perspektivy ispol'zovaniya programmy «Excalibur» v uchebnoy processe. *Metallurgiya. Naukovi praci ZDIA*. 2013. Iss. 1(29). S. 169–175.

**Kharchenko Alexander**, doctoral candidate, candidate of technical sciences, associate professor of department of metallurgy, Zaporizhzhya National University, Engineering Institute (Zaporizhzhya, Ukraine)

**Lichkonenko Natalia**, senior lecturer of department of metallurgy, Zaporizhzhya National University, Engineering Institute (Zaporizhzhya, Ukraine)

### DIFFERENTIAL ASSIMILATION COEFFICIENTS IN STEEL PRODUCTION CONTROL SYSTEMS

Thermodynamic analysis of the «metal-slag» and «metal-slag-gas» systems using the Gibbs chemical potential method has been carried out. The concept of differential assimilation coefficients (DAC) is introduced, which take into account all the cross-effects of the influence of some chemical elements in the metal on the content of others. The definition of DAC as a change in the mass of the  $i$ -th element in the metal when adding a unit of mass of the  $j$ -th element to the system is given. Analytical expressions for DAC, which are necessary for effective solution of the inverse problem in control systems of melting and alloying processes of liquid steel, are obtained. Specific requirements to the components of the square matrix of DAC concerning its action on the valence vectors of chemical elements in the slag and the composition of the equilibrium metal and slag are formulated. A method for testing the used thermodynamic models of multicomponent solutions in metal and slag by analytical calculation of DAC is proposed. The concept of differential concentration matrix (DCM) as a derivative of DAC is introduced, the elements of which are equal to the change in the concentration of the  $i$ -th element in the metal when adding the unit mass of the  $j$ -th element to the system. It is shown that DCM can be used to classify various materials in respect to their effect on the content of oxygen, sulfur, phosphorus and other impurities in steel at the current state of the system «metal-slag-gas». Systems of inequalities with matrices of DAC or DCM for optimization of materials quantities using simplex method on condition of guaranteed compliance in the set chemical composition of an intermediate product or grade structure of steel are derived. An analysis of the possible impact of technological and organizational constraints on the solution of the extended system of inequalities has been made. It is concluded that the use of DAC is a key feature and a necessary element of modern computer control systems for melting and out-of-furnace processing of steel. Examples of practical application of DAC in systems of design and control of steel production are given.

Keywords: steel, heat, assimilation coefficients, slag, materials, ferroalloys, deoxidation, alloying, matrix

Стаття надійшла 26.03.2021 р.

УДК 669.15'28-198

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2021-1-04>

**Григор'єв Станіслав Михайлович**, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-3875-8880

**Скачков Віктор Олексійович**, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-4447-4641

**Бережна Ольга Русланівна**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0001-6728-5221

**Аніщенко Віра Петрівна**, аспірант, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-8277-6149

### ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГОВАНИХ МЕТАЛУРГІЙНИХ ВІДХОДІВ ЯК ВТОРИННОЇ РЕСУРСОЗБЕРІГАЛЬНОЇ РЕЧОВИНИ

Виконано аналіз сучасного стану щодо досліджень хімічного та фазового складу техногенних відходів на основі шлаків алюмотермічного виробництва лігатур та окалини швидкорізальної сталі Р6М5. Методом рентгеноструктурного фазового аналізу встановлено фазовий склад зазначених відходів. Мікроструктура досліджених матеріалів характеризувалася розупорядкованістю частинок різного розміру та форми. Вміст вольфраму та молібдену на досліджених ділянках окалини сталі Р6М5 складав у межах 3,45...10,73% та 2,17...6,65% відповідно. Також виявлено ділянку із вмістом хрому та ванадію відповідно 1,23% та 1,18%. Вміст кисню на досліджених ділянках становив у межах 8,52...23,16%. У зразках шлаку виробництва лігатури МФТА виявлено фази  $Al_{75}Mo_{20}W_5$ ,  $Mo(Si,Al)_3$ , які мають бути присутніми у вигляді металевих крапель. Дослідження шлаків алюмотермічного виробництва виплавляння лігатур АХМ-50 та АМВТ свідчать, що основа складається із сполуки  $CaAl_4O_7$ . Шлак алюмотермічного виробництва та окалину швидкорізальної сталі було використано як компоненти шихти для виплавляння легуючого та розкислювального сплаву. Введення окалини швидкорізальної сталі до шихти дає змогу забезпечити заданий ступінь легованості сплаву тугоплавкими елементами, а введення шлаку алюмотермічного виробництва у межах 4,5...14,5% дає змогу підвищити легованість сплаву, а також його десульфуріацію.

Ключові слова: леговані техногенні відходи, окалина сталі Р6М5, шлак алюмотермічного виробництва, мікроструктурні та рентгеноструктурні дослідження

*Вступ.* Одним з альтернативних джерел виробництва легуючих матеріалів з вмістом вольфраму, молібдену, хрому та ванадію є повернення у виробництво легованих техногенних відходів. До них відносять шлаки алюмініотермічного виробництва й окалину зі швидкорізальної сталі. Особливістю таких відходів є наявність легуючих елементів у вигляді оксидів і комплексних сполук. Це змушує враховувати складний характер фізико-хімічної взаємодії елементів під час розробки технологічних умов поховання.

Отже, проблема ресурсо- та енергозбереження зі зменшенням втрат легуючих елементів під час переробки та використання шлаків алюмініотермічного виробництва й окалини швидкорізальних сталей у металургії є актуальною. Для цього потрібно виконати дослідження фазового складу та мікроструктури техногенної сировини, де поряд з компонентами, що утворюють шлак, і залізом є присутніми коштовні тугоплавкі елементи, які легують.

*Аналіз літературних даних та постановка проблеми.* Спосіб переробки оксидної техногенної сировини на практиці має позитивні результати під час відновлення

вуглецем [1], а також комплексом вуглець-кремній [2] за умов відновного плавлення. Особливо це відноситься до окалини та інших дрібнодисперсних техногенних відходів, які забруднено мінеральними маслами й емульсіями, котрі потребують рафінування від шкідливих домішок.

Результати досліджень авторів роботи [3] показали, що залізна окалина складається з  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$  та  $FeO$ . Подібні результати були одержані авторами роботи [4] під час дослідження прокатної залізної окалини. Можливість наявності в окалині фази заліза разом з оксидними фазами також вказана авторами роботи [5]. Під час досліджень окалини сталі P18 в роботі [6] показано можливість присутності оксидних сполук із вмістом тугоплавких елементів, що легують. Це важливо, тому що вищі оксиди молібдену та вольфраму з підвищенням температури мають відносно високу схильність до сублимації, що може стати причиною суттєвих втрат тугоплавких елементів під час переробки техногенних відходів.

Згідно з результатами досліджень у роботі [7], шлак від виробництва ферохрому містить 3,5%  $Cr_2O_3$  і може додатково вміщувати до 9% металевого хрому. Інші компоненти подано у вигляді  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $FeO$  і  $SiC$ . У роботі [8] за допомогою рентгеноструктурного аналізу визначено, що шлак алюмінотермічного виробництва ферохрому складається, в основному, з фаз  $Al_2O_3$  і металевого хрому. При цьому проявлення дифракційного максимуму хрому мало значну інтенсивність, що вказує на наявність значного залишкового вмісту зазначеного елемента в шлаку та визначає доцільність його подальшого вилучення.

Витягування хрому з ванадієвого конвертерного шлаку автори роботи [9] виконували з використанням відновників вуглецю та кремнію. Автори зазначили, що шлак може складатися з оксидів ванадію сумісно з  $SiO_2$ ,  $FeO$ ,  $MnO$  і  $TiO$ .

Відновлення ванадієвого шлаку із застосуванням вуглецю та кремнію з метою вилучення ванадію на практиці було досліджено авторами роботи [10]. Кількість оксиду  $V_2O_5$  в шлаку становило 4,35%. Також були присутні оксиди  $FeO$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $MnO$ ,  $TiO$ ,  $Cr_2O_3$  і  $P_2O_5$ . Досягнута ступінь вилучення ванадію склала більше ніж 95%. Слід зазначити, що оксидні сполуки ванадію в шлаку мають відносно високу схильність до випаровування. Це підтверджується авторами роботи [11] під час дослідження втрат ванадію у процесі випаровування оксидів із зразків шлаків, що вміщують ванадій, системи  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . Наведені результати свідчать про доцільність відновлення оксидних сполук ванадію з переведенням їх у карбіди та силіциди.

Автори роботи [12] методом рентгенофазного аналізу досліджували шлаки, що утворилися під час алюмотермічного виплавляння лігатури марок АВТУ ( $Al-V-Ti-C$ ), АХМК ( $Al-Cr-Mo-Si$ ) і АЦМО ( $Al-Zr-Mo-Sn$ ). Основні фази шлаків АВТУ і АХМК склалися з  $Al_2O_3$ ,  $CaAl_{12}O_{19}$  та  $CaOAl_4O_6$ . У всіх зразках шлаку було виявлено наявність  $CaF_2$ , а в шлаку від виплавки АВТУ відносно невелику кількість  $KCl$ . У шлаку від виплавляння лігатури АЦМО виявлено  $CaAl_2O_4$ ,  $CaZrO_3$ ,  $CaZr_4O_9$  і  $Al_2O_3$ . З результатів роботи [13] випливає, що у шлаку від виплавляння АВТУ можливою є присутність елементного вуглецю, металеві та карбідної фази, сполук і металевих краплень тугоплавких і коштовних елементів, які можна вилучити та повернути у виробництво.

Необхідно відзначити наявність вагомих результатів вивчення складу окалини нелегованих марок сталей. Також є результати досліджень окалини вольфрамової швидкорізальної сталі. Але недостатньо вивчено проявлення в окалині вольфрам-молібденових марок швидкорізальних сталей фаз і сполук тугоплавких елементів вольфраму та молібдену. Також є суттєві досягнення в дослідженнях складу та переробки шлаків металургійного виробництва. Одними з найбільш перспективних для переробки та



вилучення кошовних компонентів є шлаки алюмотермічного виробництва лігатур на основі тугоплавких елементів.

Проте при цьому недостатньо вивчено природу фаз і сполук, де є присутніми тугоплавкі елементи. Дослідження в цьому напрямку можуть забезпечити в процесі переробки техногенних відходів значне зменшення втрат молібдену, вольфраму та інших елементів, що легують, шляхом сублімації за умов підвищення температури. Використання в зазначених дослідженнях растрової електронної мікроскопії разом з рентгенівським мікроаналізом дозволить значно поширити уявлення про будову та склад окремих ділянок мікроструктури у техногенних відходах.

*Мета і завдання досліджень.* Мета роботи полягала в дослідженні особливостей фізико-хімічних властивостей шлаків алюмотермічного виробництва та окалини вольфрам-молібденової швидкорізальної сталі Р6М5 як легованої техногенної вторинної сировини. Це потрібно для визначення параметрів, що знижують втрати молібдену, вольфраму та інших елементів сублімацією оксидів під час переробки легованих техногенних відходів.

Для досягнення зазначеної мети було поставлено таке завдання:

- визначити особливості фазового складу та мікроструктури шлаків алюмотермічного виробництва щодо природи присутності легуючих елементів;
- дослідити особливості фазового складу та мікроструктури окалини вольфрам-молібденової швидкорізальної сталі Р6М5 як легованої техногенної вторинної сировини.

*Матеріали та методи дослідження техногенних відходів.* Дослідження виконували зі шлаками алюмотермічного виробництва (ТУ 48–0514–34–87), одержаними після виплавляння лігатур тугоплавких елементів АМВТ (ТУ 48–4–306–88), МФТА (ТУ 48–4–365–88) та АХМ-50 (ТУ 48–4–365–88).

Також використовували окалину швидкорізальної сталі марки Р6М5 такого складу, %: 5,75 W; 4,81 Mo; 3,85 Cr; 1,65 V; 0,75 C; 0,15 Si; 0,24 Ni; 0,21 Mn; 0,12 Cu; 0,07 Co; 0,027 P; 0,009 S; 27,0 O; Fe – залишок.

Рентгеноструктурний фазовий аналіз здійснювали на дифрактометрі «Дрон-6». Для мікроструктурних досліджень використовували растрові електронні мікроскопи «РЕМ-106И» (Україна) та «JSM 6360LA» (Японія).

Фазовий склад визначили методом рентгеноструктурного аналізу з використанням монохроматичного випромінювання  $CoK_{\alpha}$  ( $\lambda = 0,178897 \text{ \AA}$ ). Вимірювання виконували за напруги на трубці  $U = 30 \text{ кВ}$  та анодного струму  $I = 10 \text{ мА}$ . Склад фаз визначали за допомогою комплексу програм «PDWin 2.0».

Дослідження мікроструктури зразків здійснювали за прискорювальної напруги 20...25 кВ і струмом електронного зонда 52...96 мкА. Робоча відстань до дослідженої поверхні складала 10,8...12,3 мм.

*Результати досліджень властивостей легованих вторинних матеріалів.* За результатами фазових досліджень зразки шлаку алюмотермічного виробництва лігатури АМВТ, в основному, мали у своєму складі оксид  $CaAl_4O_7$  та ванадійвмісну сполуку  $AlV_2O_4$ . Сполуку  $CaAl_4O_7$  також було виявлено в зразках шлаку виробництва лігатури АХМ-50. Хромвмісну складову представлено оксидом  $CrO_2$ . Зразки шлаку виробництва лігатури МФТА, в основному, склалися зі складних сполук  $Al_{75}Mo_{20}W_5$  та  $Mo(Si, Al)_3$ .

Окалина швидкорізальної сталі марки Р6М5 представлена оксидами  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$  та  $FeO$ . Разом з цим виявлено проявлення комплексного оксиду  $FeWO_4$ .

Молібденвмісні сполуки представлено оксидом  $MoO_2$  та карбідом  $Mo_2C$ . Також було виявлено проявлення карбіду  $WC$ .

Мікроструктура досліджених техногенних матеріалів є розупорядкованою та складалася із часточок різного розміру та форми. Вміст вольфраму та молібдену на досліджених

ділянках окалини сталі Р6М5 зафіксовано в межах 3,45...10,73% та 2,17...6,65% відповідно. Також виявлено ділянку з вмістом хрому та ванадію 1,23 та 1,18% відповідно. Вміст кисню на досліджених ділянках зафіксовано в межах 8,52...23,16%. Основу матеріалів складало залізо.

*Аналіз результатів досліджень властивостей легованих вторинних матеріалів.* Дослідження шлаків алюмотермічного виробництва виплавки лігатур АХМ-50 та АМВТ свідчать, що основа складається із  $CaAl_4O_7$ , що добре узгоджується з результатами досліджень [12]. При цьому відмінність полягає у виявленні сполук тугоплавких елементів  $AlV_2O_4$  та  $CrO_2$ . У зразках шлаку виробництва лігатури МФТА виявлено фази  $Al_{75}Mo_{20}W_5$ ,  $Mo(Si, Al)_3$ , що можуть бути присутніми у вигляді металевих вкраплень. Відповідні досліджені зразки, напевно, мали скупчення вкраплень зазначених фаз. Це узгоджується з результатами робіт [7; 8; 13], де у досліджених зразках відзначається присутність часточок металевої складової. Мікроструктура досліджених шлаків є різномірною та складалася із розупорядкованих часточок.

Виконані дослідження свідчать, що фазовий склад окалини сталі Р6М5, в основному, складається з  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$  та  $FeO$ , що добре узгоджується з результатами робіт [3–6]. Відмінністю є виявлення у складі сполук за участі тугоплавких елементів:  $FeWO_4$ ,  $MoO_2$ ,  $WC$ ,  $Mo_2C$ , що зумовлено підвищеним ступенем легованості вольфраму та молібдену. Присутність в окалині часточок з відносно високим вмістом легуючих елементів підтверджується результатами рентгенівського мікроаналізу. Не виключено, що деяка частка атомів легуючих елементів, в тому числі хром і ванадій, може знаходитися у якості атомів заміщення в оксидах заліза. Мікроструктура окалини характеризувалася розупорядкованістю часточок різного розміру та форми.

Порівнюючи результати досліджень властивостей шлаків алюмотермічного виробництва та окалини сталі Р6М5 слід зазначити, що схожим є присутність у складі зазначених сполук тугоплавких елементів. При цьому тугоплавкі елементи знаходилися зв'язаними в оксидних або складних сполуках, що зумовлює застосування додаткових відновлювальних процесів та переробку для вторинного використання. Згідно одержаним результатам у досліджених матеріалах є відсутніми сполуки з відносно високою схильністю до сублімації, тобто немає потреби створення спеціальних умов, що запобігають випаровуванню та втраті легуючих елементів з газовою фазою. Це також зумовлює підвищення ступеня використання легуючих елементів і зменшує певні обмеження додавання досліджених шлаків у шлакоутворювальні суміші та температурні обмеження плавлення.

Шлак алюмотермічного виробництва та окалину швидкорізальної сталі було використано як компоненти шихти для виплавляння легувального та розкислювального сплаву згідно ТУ 14–146–87–90. Введення окалини до шихти дає змогу забезпечити заданий ступінь легованості сплаву тугоплавкими елементами за утилізації дрібнодисперсних оксидних відходів. Практична значимість введення шлаку полягає в забезпеченні рафінувальної здатності шлакової суміші, можливістю додаткового вилучення тугоплавких елементів зі шлаку та зниження собівартості сплаву. Введення до складу шихти шлаку алюмотермічного виробництва згідно ТУ 48–0514–34–87 в межах 4,5...14,5% забезпечує підвищення легованості сплаву. Досягнуто підвищення вмісту тугоплавких елементів за рахунок відновлення із оксидів та вилучення із металевих вкраплень із шлаку в межах 1,89...6,09 кг/т. Також спостерігалось деяке підвищення десульфурзації сплаву.

#### *Висновки*

1. Виконаними дослідженнями встановлено, що основу шлаків алюмотермічного виробництва лігатур марок АХМ-50 та АМВТ становить  $CaAl_4O_7$ . Разом з цим виявлено

сполуки з тугоплавкими елементами  $AlV_2O_4$  та  $CrO_2$ . В зразках шлаку виплавляння лігатури МФТА виявлено фази  $Al_{75}Mo_{20}W_5$  та  $Mo(Si, Al)_3$ . Мікроструктура є різномірною та такою, що складалася із розупорядкованих часточок.

2. Фазовий склад окалини сталі Р6М5, в основному, складався з  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$  та  $FeO$ . Також виявлені сполуки з тугоплавкими елементами:  $FeWO_4$ ,  $MoO_2$ ,  $WC$  та  $Mo_2C$ . Зафіксовано ділянки мікроструктури з відносно високим вмістом вольфраму та молібдену, а також ділянки з присутністю хрому та ванадію. Можливим є заміщення в оксидних сполуках частки атомів заліза на атоми тугоплавких легуючих елементів.

### Бібліографічний перелік

1. Pan J., Zheng G., Zhu D., Zhou X. Utilization of nickel slag using selective reduction followed by magnetic separation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2013. Vol. 23, Issue 11. P. 3421–3427.
2. Hryhoriev S., Petryshchev A., Shyshkanova G., Zaytseva T., Frydman O., Krupey K. A study of environmentally friendly recycling of technogenic chromium and nickel containing waste by the method of solid phase extraction. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 1, Issue 10(91). P. 44–49.
3. Mechachti S., Benchiheb O., Serrai S., Shalabi M. Preparation of iron Powders by Reduction of Rolling Mill Scale. *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 2013. Vol. 4, Issue 5. P. 1467–1472.
4. Shatokha V.I., Gogenko O.O., Kripak S.M. Utilising of the oiled rolling mills scale in iron ore sintering process. *Resources, Conservation and Recycling*. 2011. Vol. 55, Issue 4. P. 435–440.
5. Liu S., Wu H.-B., Yu W., Wang L.-D., Cai Z.-X., Tang D. Influence of hot-rolling parameters on the microstructure and corrosion-resistance of oxide scales. *Cailiao Kexue yu Gongyi/Material Science and Technology*. 2013. Vol. 21, Issue 6. P. 84–90.
6. Hryhoriev S., Petryshchev A., Belokon' K., Krupey K., Yamshinskij M., Fedorov G. Determining the physical-chemical characteristics of the carbon-thermal reduction of scale of tungsten high-speed steels. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 2, Issue 6(92). P. 10–15.
7. Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskiy V.Ya., Leontyev L.I. Wastes generation and use in ferroalloy production. Energy efficiency and environmental friendliness are the future of the global Ferroalloy industry: Proceedings of the Fourteenth International Ferroalloys Congress INFACON XIV. 2015. P. 754–758.
8. Lazarevskiy P.P., Gizatulin R.A., Romanenko Y.E., Valuev D.V., Valueva A.V., Serikbol A. Extraction of Chromium from Carbon Ferrochromium Residual Wastes. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2015. Vol. 91. P. 012038.
9. Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Dmitrienko V.I., Golodova M.A., Efimenko Y.A. Reduction of metals from vanadium converter slag by means of carbon and silicon. *Steel in Translation*. 2014. Vol. 44, Issue 2. P. 99–102.
10. Lindvall M., Rutqvist S., Ye G. Recovery of vanadium from V-bearing BOF-slag using an EAF. The Twelfth International Ferroalloys Congress. Sustainable Future. Helsinki, 2010. P. 189–196.
11. Wang H., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kutuzova M.E., Seetharaman S. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes of  $V_2O_3$  and vanadium-containing slags. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2010. Vol. 24, Issue 16. P. 2420–2430.
12. Vokhmentsev S.A., Larionov A.V., Gulyaeva R.I., Chumarev V.M. Phase composition and thermal properties of ladle smelting slags of AVTU, AKhMK and ATsMO foundry alloys. *Tsvetnyye Metally*. 2017. Issue 11. P. 60–64.
13. Vokhmentsev S.A., Chumarev V.M., Larionov A.V., Zhidovinova S.V., Taranov D.V. Fazoviy sostav produktov alyuminotermicheskoy vyplavki ligatury Al-V-Ti-C. *Titan*. 2017. Issue 3(57). P. 20–23.
14. Ryabuhin A.G., Gruba O.N. Entropiya kristallicheskih oksidov hroma. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo centra UrO RAN*. 2005. Issue 4(30). P. 36–40.

### References

1. Pan J., Zheng G., Zhu D., Zhou X. Utilization of nickel slag using selective reduction followed by magnetic separation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2013. Vol. 23, Iss. 11. S. 3421–3427.

2. Hryhoriev S., Petryshchev A., Shyshkanova G., Zaytseva T., Frydman O., Krupey K. A study of environmentally friendly recycling of technogenic chromium and nickel containing waste by the method of solid phase extraction. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 1, Iss. 10(91). S. 44–49.
3. Mechachti S., Benchiheub O., Serrai S., Shalabi M. Preparation of iron Powders by Reduction of Rolling Mill Scale. *International Journal of Scientific & Engineering Research*. 2013. Vol. 4, Iss. 5. S. 1467–1472.
4. Shatokha V.I., Gogenko O.O., Kripak S.M. Utilising of the oiled rolling mills scale in iron ore sintering process. *Resources, Conservation and Recycling*. 2011. Vol. 55, Iss. 4. S. 435–440.
5. Liu S., Wu H.-B., Yu W., Wang L.-D., Cai Z.-X., Tang D. Influence of hot-rolling parameters on the microstructure and corrosion-resistance of oxide scales. *Cailiao Kexue yu Gongyi/Material Science and Technology*. 2013. Vol. 21, Iss. 6. S. 84–90.
6. Hryhoriev S., Petryshchev A., Belokon' K., Krupey K., Yamshinskij M., Fedorov G. Determining the physical-chemical characteristics of the carbon-thermal reduction of scale of tungsten high-speed steels. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 2, Iss. 6(92). S. 10–15.
7. Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskiy V.Ya., Leontyev L.I. Wastes generation and use in ferroalloy production. Energy efficiency and environmental friendliness are the future of the global Ferroalloy industry: Proceedings of the Fourteenth International Ferroalloys Congress INFACON XIV. 2015. S. 754–758.
8. Lazarevskiy P.P., Gizatulin R.A., Romanenko Y.E., Valuev D.V., Valueva A.V., Serikbol A. Extraction of Chromium from Carbon Ferrochromium Residual Wastes. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2015. Vol. 91. P. 012038.
9. Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Dmitrienko V.I., Golodova M.A., Efimenko Y.A. Reduction of metals from vanadium converter slag by means of carbon and silicon. *Steel in Translation*. 2014. Vol. 44, Iss. 2. S. 99–102.
10. Lindvall M., Rutqvist S., Ye G. Recovery of vanadium from V-bearing BOF-slag using an EAF. The Twelfth International Ferroalloys Congress. Sustainable Future. Helsinki, 2010. S. 189–196.
11. Wang H., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kutuzova M.E., Seetharaman S. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes of V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and vanadium-containing slags. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2010. Vol. 24, Iss. 16. S. 2420–2430.
12. Vokhmentsev S.A., Larionov A.V., Gulyaeva R.I., Chumarev V.M. Phase composition and thermal properties of ladle smelting slags of AVTU, AKhMK and ATsMO foundry alloys. *Tsvetnye Metally*. 2017. Iss. 11. S. 60–64.
13. Vohmencev S.A., Chumarev V.M., Larionov A.V., Zhidovinova S.V., Taranov D.V. Fazoviy sostav produktov alyuminotermicheskoy vyplavki ligatury Al-V-Ti-C. *Titan*. 2017. Iss. 3(57). S. 20–23.
14. Ryabuhin A.G., Gruba O.N. Entropiya kristallicheskih oksidov hroma. *Izvestiya Chelyabinskogo nauchnogo centra UrO RAN*. 2005. Iss. 4(30). S. 36–40.

**Hrigoriev Stanislav**, professor, doctor of technical sciences, Zaporizhzhya National University. ORCID: 0000-0003-3875-8880

**Skachkov Viktor**, professor, doctor of technical sciences, Zaporizhzhya National University. ORCID: 0000-0002-4447-4641

**Berezhnaya Olga**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhya National University. ORCID: 0000-0001-6728-5221

**Anishchenko Vira**, postgraduate student, Zaporizhzhya National University. ORCID: 0000-0002-8277-6149

## PHYSIC AND CHEMICAL PROPERTIES OF ALLOYED METALLURGICAL WASTE AS A SECONDARY RESOURCE-SAVING SUBSTANCE

The paper analyzes the current state of researches on the chemical and phase composition of industrial waste based on slags of aluminothermic production of ligatures and scale of high-speed steel grade R6M5. The investigations were conducted with slags of aluminothermic production obtained after smelting of refractory ligatures, and also the

scale of high-speed steel grade R6M5 was used. X-ray phase analysis was carried out on a DRON-6 diffractometer. Phase composition of slags of aluminothermic production and scale of high-speed steel of P6M5 brand is ascertained by the method of X-ray phase analysis. Slag samples of aluminothermic production of ligatures contain oxide  $CaAl_4O_7$ , compounds  $AlV_2O_4$ ,  $Al_{75}Mo_{20}W_5$  and  $Mo(Si,Al)_3$ . The scale of high-speed steel grade R6M5 is represented by oxides  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$  and  $FeWO_4$ . Molybdenum-containing compounds are represented by oxide  $MoO_2$  and carbide  $Mo_2C$ . The microstructure of the investigated technogenic materials has a disordered form and consists of particles of different sizes and shapes. The microstructure of the investigated technogenic materials has a disordered form and consists of particles of different sizes and shapes. The content of tungsten and molybdenum in the investigated areas of scale steel R6M5 was in the range of 3.45...10.73 and 2.17...6.65%. An area with chromium and vanadium content of 1.23 and 1.18% was also detected. The oxygen content in the studied areas was in the range of 8.52...23.16%. In the slag samples of MFTA ligature production, the phases  $Al_{75}Mo_{20}W_5$ ,  $Mo(Si,Al)_3$  were detected, which may be present in the form of metal inclusions. Studies of slags of aluminothermic production of smelting of AHM-50 and AMVT ligatures show that the base consists of  $CaAl_4O_7$ . Aluminothermic slag and high-speed steel scale were used as components of the charge for smelting alloying and deoxidizing alloys. The introduction of scale into the charge allows to provide a given the degree of alloying of the alloy with refractory elements. Introduction to the charge of slag aluminothermic production in the range of 4.5...14.5% provided an increase in the alloy of the alloy. There was also some increase in alloy desulfurization.

Keywords: alloyed technogenic waste, scale of R6M5 steel, slag of aluminothermic production, microstructural and X-ray researches

Стаття надійшла 08.04.2021 р.

**Павлов Василь Володимирович**, старший науковий співробітник, кандидат технічних наук, ПАТ «Інститут титану»

**Скачков Віктор Олексійович**, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-4447-4641

**Янко Тарас Богданович**, завідувач лабораторією, кандидат технічних наук, ПАТ «Інститут титану»

## ГІДРУВАННЯ АКТИВОВАНОГО ГУБЧАСТОГО ТИТАНУ

Процес гідрування виконували у три етапи на губчастому титані марки ТГ-100 з розміром часточок в інтервалі від 2 до 5 мм. На першому етапі процес гідрування здійснювали на вихідному матеріалі – губчастому титані з розмірами часточок –12 +5 мм і –30 +10 мм. На другому етапі гідрування використовували механічно активований ТГ-100. На третьому етапі гідруванню піддавали суміш механічно активованого ТГ-100 з гідридом титану. В процесі утворення гідриду титану виділено чотири основні стадії: фізичну адсорбцію молекул водню на поверхні металу; дисоціацію молекул водню на активних центрах металевої поверхні; дифузю атомів водню всередину поверхневого шару металу та впорядковане розміщення водню в порожнечах металевої матриці з утворенням гідриду ( $\beta$ -фази). Встановлено, що температура початку активного поглинання водню для початкового ТГ-100 складає 793 К, для механічно активованого губчастого титану – 573 К, а для механохімічно активованого матеріалу – 503 К. При цьому повний час гідрування початкового ТГ-100 складає 1380 хвилин, для механічно активованого – 1140 хвилин і для механохімічно активованого – 780 хвилин. Механохімічна активація губчастого титану дає змогу скоротити тривалість процесу гідрування практично на 46%. При цьому масова доля водню в гідриді титану складає від 3,63 % до 3,84 % за масою, максимальна температура процесу встановилася в межах від 863 К до 918 К, а час досягнення максимальної температури складає від 120 хв. до 240 хв. Вихід гідриду титану до досягнення максимальної температури складає для початкового ТГ-100 35,4 %, для механоактивованого – 50 %, механохімічно активованого – 59,4 %.

Ключові слова: губчастий активований титан, гідрування, гідрид титану, стадії утворення, температура початку поглинання водню, час гідрування

*Вступ.* Титан та його сплави, що мають унікальні властивості, широко використовують у хімічній, атомній, авіаційній і інших галузях промисловості. Поширення області застосування таких матеріалів безпосередньо залежить від їх властивостей і вартості. Вартість титанових виробів дають змогу суттєво понизити методи порошкової металургії [1–4], що мають на увазі використання дисперсних порошків. Проте збільшення дисперсності часточок титану підвищує ймовірність забруднення матеріалу домішками. В той же час для широкого практичного використання виробів з титану, що одержано методами порошкової металургії, їх фізико-механічні характеристики повинні відповідати характеристикам сплавів, одержаних традиційним методом плавки та гарячої деформації. Тому, виробництво високочистих титанових порошків є важливою проблемою в металургії.

Критичний аналіз різних технологічних схем виробництва титанових порошків показав, що найбільш технічно й економічно обґрунтованою є схема гідрування-дегідрування матеріалів, які вміщують титан.

Процес гідрування титану можна використовувати як проміжну стадію під час одержання дисперсного металевого порошку, а також одержання товарного гідриду титану.

На процес поглинання водню значна впливає стан поверхні титану, тобто наявність оксидної плівки, яка практично завжди є присутньою на його поверхні [5; 6]. Для пониження впливу зазначеної плівки здійснюють термічну обробку матеріалу, що піддають гідруванню за температури 673 К і більш з метою очищення й активації його поверхні.

Механічна обробка матеріалу, якого піддають гідруванню [7], чинить значний вплив на процес сорбції під час взаємодії газів з твердими речовинами. Посилення адсорбції газів на поверхні твердих тіл супроводжується проникненням молекул газу всередину механічно спотворених кристалічних решіток.

У роботі [8] описаний спосіб гідрування, за яким для активації до матеріалу, що піддають гідруванню, додавали гідрид титану. Температура початку виділення водню складає 673 К [9]. Водень, що розчинений у титані, виділяється в атомарному стані з кристалічної решітки під час нагрівання та вакуумування матеріалу. Наслідком цього процесу важливим є те, що високоактивний атомарний водень, що виділяється під час розпадання гідриду, до рекомбінації на молекули здатний відновлювати оксидні плівки на поверхні титану. Отже, атомарний водень, що виділяється під час нагрівання, видаляє оксидні плівки й активно взаємодіє з активованим титаном [10–12].

*Постановка завдання.* Завданням досліджень є оцінка впливу активації початкового матеріалу на процес гідрування.

*Методика експерименту.* Дослідження виконували на Запорізькому дослідному металургійному заводі (ЗМОЗ) ПАТ «Інститут титану». Як початковий матеріал для досліджень було вибрано губчастий титан марки ТГ-100 (фракція  $-12 +5$  мм і  $-30 +10$  мм), виробництва ТОВ «Запорізький титаномагнісвий комбінат».

Механічну активацію губчастого титану виконували на роторній дробарці, конструкція якої описана у роботі [13]. Послідовність операцій дроблення губчастого титану наведено у роботі [14].

Відомо, що лімітуючою стадією процесу гідрування є дифузія водню в титані. За матеріалами робіт [15–17] було визначено оптимальний розмір часточок титану, що піддаються гідруванню. За результатами розрахунків вибрали розмір часточок губчастого титану для гідрування в інтервалі від 2 мм до 5 мм.

Дослідження щодо гідрування губчастого титану виконували в три етапи. На першому етапі гідруванню піддавали початковий матеріал (губчастий титан фракції  $-12 +5$  мм і  $-30 +10$  мм). На другому етапі виконували гідрування механічно активованого матеріалу (ма), а на третьому – до механічно активованого матеріалу додавали гідрид титану та зазначену суміш (мха) піддавали гідруванню.

Гідрування здійснювали з використанням дослідно-промислової установки з ретортою діаметром 600 мм за технологією, що вживають на ЗМОЗ ПАО «Інститут титану». Підготовчі до гідрування операції описано у роботі [18]. Слід виділити наступні технологічні етапи процесу гідрування:

- завантаження початкового матеріалу до апарата гідрування, перевірка його на герметичність і вакуумування;

- сушіння матеріалу, якого гідрують, до температури 473 К за постійно працюючим вакуумним насосом;

- подальше нагрівання матеріалу до температури 673 К за залишковим тиском  $1,33 \cdot 10^{-5}$  МПа;

- подавання водню до апарата за постійним контролем його температури та тиску;

- здійснюють відключення нагрівання печі на початку поглинання водню титаном;

- розігрівання матеріалу, що гідрують за рахунок теплоти екзотермічної реакції до температури 923 К;

- відведення надлишкової теплоти;
- ступінчасте охолодження за вимкненої електропечі у середовищі водню до температури 523...623 К;
- охолодження матеріалу в середовищі аргону до кімнатної температури.

Підготовка до процесу гідрування полягає у ступінчастому розігріванні матеріалу до температури 473 К за постійним вакуумуванням апарату. Після витримки матеріалу в апараті під вакуумом за заданої температури (для початкового металу 673 К, для механічно активованого металу – 573 К і для механохімічно активованого металу – 473 К), в апарат подавали водень до тиску 0,13 МПа. Початок поглинання водню матеріалом визначали за змінюванням тиску в апараті, при цьому фіксували температуру початку реакції. Кількість пропущеного через апарат водню визначали з використанням газового лічильника РГК-10-Е.

Після припинення поглинання матеріалом водню в апарат подавали аргон до досягнення тиску 0,13 МПа. Апарат гідрування витягали з печі та встановлювали в холодильник. Гідрид титану, охолоджений до температури доквілля, витягали з апарату й аналізували на вміст водню та домішок, що регламентують.

*Обговорення результатів.* Активацію губчастого титану здійснювали шляхом багатократного пропускання початкового матеріалу через дробарку. Після кожного проходу матеріалу через дробарку роздрібнюваний матеріал піддавали розсіванню. Метал фракції –5 +2 мм направляли на гідрування, а метал фракції більше ніж 5 мм – на повторне дроблення. Характеристика губчастого титану, що направляли на гідрування, наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Якісні характеристики матеріалу для гідрування

Матеріал	Стадія переробки	Фракційний склад, мм	Пористість, %	Хімічний склад, %			
				Титан	Масова доля домішок, %		
					<i>Fe</i>	<i>Cl</i>	<i>N</i>
ТГ-100		-12 +5 (гарнісаж)	95,0	основа	0,060	0,080	0,020
		-30 +10 (криця)	59,0	основа	0,060	0,080	0,020
ТГ-100 фракція -12 +5 мм чи -30 +10 мм	перша	-5 +2	86,0	основа	0,057	0,072	0,018
	друга, третя	-5 +2	74,0	основа	0,054	0,070	0,017
	багато-разова	-5 +2	42,0	основа	0,050	0,070	0,016
	відсіювання	-2 +0	не визначено	основа	0,142	0,09	0,019

**Примітка:** «стадія переробки» характеризує кількість проходів матеріалу через дробарку

Процес утворення гідриду титану умовно можна поділити на чотири основні стадії [18; 19]:

- фізичну адсорбцію молекул водню на поверхні металу;
- дисоціацію молекул водню на активних центрах металевої поверхні;
- перехід атомів водню всередину поверхневого шару металу;
- впорядковане розміщення водню у порожнечах металевої матриці й утворення гідриду ( $\beta$ -фази).

Слід зазначити, що швидкість взаємодії водню газової фази з титаном визначається швидкістю одного з етапів процесу.

Як відзначається в літературі [19], процес насичення титану воднем характеризується збільшенням об'єму матеріалу та його руйнуванням (розтріскуванням часточок),



що призводить до збільшення питомої поверхні матеріалу. Поява тріщин на поверхні часточок матеріалу, що гідрується, дає змогу водню проникнути углиб матеріалу з ініціацією подальшої реакції. Оскільки реакція взаємодії титану з воднем є екзотермічною, то температура в апараті гідрування підвищується до 873 К і більш. По досягненні температури більше ніж 873 К, а це відбувається практично через 2...4 години після початку активного поглинання водню, реакція сповільнювалася, а в окремих процесах навіть припинялася та тиск в апараті підвищувався до 0,13 МПа. Це пов'язано з тим, що за такої температури можливим є протікання зворотної реакції виділення водню з матеріалу (дегідрування) [18]. Для зниження впливу зворотної реакції потрібно забезпечити постійне відведення надлишкової теплоти, тобто здійснювати охолодження апарату, після чого реакція поглинання водню триває, але з помітно зниженою швидкістю. Тому дуже важливо продовжити термін активної реакції поглинання, що дасть змогу за цей час пропустити більшу кількість водню.

Гідрування як початкового, так і активованого губчастого титану відбувається з різким підвищенням температури у реакторі, тобто в початковий період процесу відбувається активне поглинання водню матеріалом.

Температура початку активного поглинання водню знижується залежно від способу активації губчастого титану:

- для початкового матеріалу 693 К;
- для механічно активованого губчастого титану 573 К;
- для механохімічно активованого матеріалу 503 К.

Змінювання показників процесу гідрування наведено у табл. 2 і 3.

Таблиця 2 – Змінювання виходу гідриду титану

Матеріал	Тривалість процесу гідрування, год.								
	0	1,67	3,33	5,00	6,67	8,33	10,00	11,67	13,33
	Вихід гідриду титану, %								
1	0	28	40	49	56	62	68	74	78
2	0	30	45	62	68	76	82	88	92
3	0	39	66	74	81	85	88	94	96

**Примітка:** 1 – фракція вихідна; 2 – матеріал «ма»; 3 – матеріал «мха»

Таблиця 3 – Змінювання температури процесу гідрування

Матеріал	Тривалість процесу гідрування, год.								
	0	1,67	3,33	5,00	6,67	8,33	10,00	11,67	13,33
	Температура процесу гідрування, К								
1	420	600	610	580	560	520	510	450	420
2	300	550	580	570	520	460	430	380	360
3	220	520	560	570	470	380	340	270	220

**Примітка:** 1 – фракція вихідна; 2 – матеріал «ма»; 3 – матеріал «мха»

У табл. 4 подано показники гідрування губчастого титану за різним способом активації.

*Висновки.* За результатами виконаних досліджень можна сказати, що процес активації губчастого титану позитивно впливає на процес гідрування.

Підготовка матеріалу перед гідруванням дає змогу:

- скоротити тривалість процесу гідрування на 24...46%, що, у свою чергу, призводить до підвищення коефіцієнта використання обладнання;
- понизити температуру початку взаємодії титану з воднем, що дасть змогу зменшити витрату електроенергії на нагрівання апарату.

Таблиця 4 – Показники процесу гідрування губчастого титану за різним способом активації

Матеріал	Фракційний склад, мм	Пористість, %	Спосіб активації	Температура початку реакції, К	Максимальна температура, К	Час досягнення максимальної температури, хв.	Вихід гідриду титану, %	Тривалість гідрування, хв.	Масова доля водню у гідриді титану, %
ТГ 100	(гарнісаж) -12 +5	95,0	не активовано	420	645	120	35,42	1380	3,74
	(криця) -30+10	59,0		420	600	120	32,93	1440	3,66
ТГ 100	-5+2	86,0	механічна активація	300	597	180	54,35	1020	3,84
		74,0		350	590	180	50,53	1080	3,78
		42,0		395	590	180	41,08	1080	3,63
ТГ 100	-5+2	86,0	механо-хімічна активація	230	580	240	68,94	750	3,82
		74,0		260	590	189	59,40	780	3,78
		42,0		295	590	180	55,12	780	3,77

Оскільки значну частину гідриду титану одержано під час активної фази реакції гідрування, то подальші дослідження будуть присвяченими вивченню процесів, що відбувається у період зазначеної фази.

#### Бібліографічний перелік

1. Ивасишин О.М., Саввакин Д.Г., Бондарева К.А. Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения. *Наука та інновації*. 2005. № 2, С. 44–57.
2. Froes F., Eylon H.D. Bomberger H.B. Powder metallurgy of titanium alloys – a review. In: *Titanium Technology: Present Status and Future Trends*, Titanium Development Assosiation, 1985. Pp. 49–59.
3. Abkowitz S.M., Abkowitz S.M., Weihrauch P.F., Wells M.G.H. Low cost PM manufacture of titanium alloy components for fatigue critical application In: *PM in Aerospace, Defense and Demanding Applications*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1993. P. 241.
4. Moxson V.S., Senkov O.N., Froes F.H. Production and applications of low cost titanium powder products. *The International Journal of Powder Metallurgy*. 1998. Vol. 34(5). Pp. 45–53.
5. Вербицкий В.Н., Митрохин С.В. Гидриды интерметаллических соединений – синтез, свойства и применение для аккумуляирования водорода. Водородная энергетика и транспорт. Хранение водорода. *Альтернативная энергетика и экология*. 2005. № 10(30). С. 41–61.
6. Устинов В.С., Олесов Ю.Г., Дрозденко В.А. Порошковая металлургия титана. Москва : Металлургия, 1981. 248 с.
7. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ. *Успехи химии*. 2006. № 75(3). С. 203–216.
8. Патент № 488 Республика Казахстан, С 01В 6/00 (09.1993). Способ получения гидрида титана. В.З. Тарасенко, Д.Б. Жакибаев, Н.А. Байтенов. № 1723759 (SU); заявл. 16.01.1990; опубл. 15.03.1994.
9. Патент № 2494837 Российская федерация: МПК В 22F 1/00. Способ термического разложения гидридов переходных металлов. М.Б. Макаров, В.И. Капитонов, В.В. Ершов, С.М. Валеев, С.В. Баранов, С.И. Ровный; патентообладатель ФГУП «Производственное объединение «Маяк». № 2002108984/02, 08.04.2002; опубл. 10.11.2003.
10. Патент № 2494837 Российская федерация: МПК В 22F 9/00. Способ очистки порошка титана от примеси кислорода. А.Ю. Постников, П.Г. Бережко, А.А. Потехин, А.И. Тарасова; патентообладатель Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом», Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский Федеральный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики» ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ». № 2012103160/02, 30.01. 2012; опубл. 10.10.2013.

11. Івасишин О.М., Бондарчук О.Б., Гумен'як М.М. Поверхневі явища при нагріванні порошку гідриду титану. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011. Т. 12. № 4. С. 900–907.
12. Черняєва Е.В., Хаймович П.А., Полянський А.М. Влияние барокриодеформирования на содержание водорода и акустическую эмиссию в техническом титане VT1-0. *Журнал технической физики*. 2011. Т. 81. Вып. 4. С. 131–134.
13. Нарушин Г.А., Щербина А.А., Яценко А.П. Исследование эксплуатационных характеристик зубчатых накладок дробилок типа ДГТ. *Металлургия*. Научные труды Запорожской инженерной академии. РИО ЗГИА, 2002. Вып. 6. С. 106–109.
14. Колобов Г.А., Павлов В.В., Овчинников А.В. Технологические аспекты некоторых путей снижения стоимости титановой продукции. *Титан*. 2013. № 3. С. 39–44.
15. Иванов Д.О., Аксенов А.А., Рупасов С.И. Влияние механического активирования на синтез гидрида титана из стружковых отходов сплава VT 1-0. *Цветные металлы*. 2007. № 12. С. 74–78.
16. Ливанов В.А., Буханова А.А., Колачев Б.А. Водород в титане. Москва : Metallurgy, 1962. 236 с.
17. Коган Я.Д., Колачев Б.А., Левинский Ю.В. Константы взаимодействия металлов с газами: справочник. Москва : Metallurgy, 1987. 367 с.
18. Воробьев Б.Я., Олесов Ю.Г., Дрозденко В.А. Производство изделий из титановых порошков. Киев : Техніка, 1976. 176 с.
19. Рубцов А.Н., Олесов Ю.Г., Антонова М.М. Гидрирование титановых материалов. Киев : Наукова думка, 1971. 127 с.

### References

1. Ivasyshyn O.M., Savvakina D.G., Bondareva K.A. Proizvodstvo titanovykh splavov i detaley ekonomichnym metodom poroshkovoy metallurgii dlya shirinastabnogo promyshlennogo primeneniya. *Nauka ta inovatsii*. 2005. No. 2, S. 44–57.
2. Froes F., Eylon H.D., Bomberger H.B. Powder metallurgy of titanium alloys – a review. In: *Titanium Technology: Present Status and Future Trends*, Titanium Development Association, 1985. S. 49–59.
3. Abkowitz S.M., Abkowitz S.M., Weihrauch P.F., Wells M.G.H. Low cost PM manufacture of titanium alloy components for fatigue critical application In: *PM in Aerospace, Defense and Demanding Applications*, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1993. S. 241.
4. Moxson V.S., Senkov O.N., Froes F.H. Production and applications of low cost titanium powder products. *The International Journal of Powder Metallurgy*. 1998. Vol. 34(5). S. 45–53.
5. Verbitskiy V.N., Miyrokhin S.V. Gidridy intermetallicheskikh soedineniy – sintez. Svoystva i primeneniye dlya akumulirovaniya vodoroda. Vodorodnaya ehergetika i transport. Khraneniye vodoroda. *Al ternativnaya energetika i ekologiya*. 2005. No. 10(30). S. 41–61.
6. Ustinov V.C., Olesov Yu.G., Drozdenko V.A. Poroshkovaya metallurgiya titana. Moskva : Metallurgiya, 1981. 248 s.
7. Boldyrev V.V. Mekhanokhimiya i mekhanicheskaya aktivatsiya tverdykh vechshetv. *Uspekhi khimii*. 2006. No. 75(3). S. 203–216.
8. Patent 488 Respublika Kazakhstan, C 01B 6/00 (09.1993). Sposob polucheniya gidriga titana. V.Z. Tarasenko, D.B. Zhakibaev, N.A. Baytenov. № 1723759 (SU); zayabl. 16.01.1990; opubl. 15.03.1994.
9. Patent 2494837 Possiyskaya fegeratsiya: MPK B 22 F1/00. Sposob termicheskogo razlozheniya gsfrigov perekhognykh metallov. M.B. Makarov, B.I. Kapitonov, V.V. ERskov, S.M. Vallev, S.V. Baranov, S.I. Rovnyy; Patentobladafel' FGUP «Proizvodstvennoe obedineniye «Mayak». № 2002108984/02, zayavl. 08.04.2002; opubl. 10.11.2003.
10. Patent 2494837 Possiyskaya fegeratsiya: MPK B 22F 9/00. Sposob ochisrki poroshka titana ot primesi kisloroda. A.Yu. Postnikov, P.G. Berezhko, A.A. Potekhin, A.I. Tarasova; patentoobladarel' Gosudarstbennaya korporatsiya po atomnoy energii «Rosatom», Federal noe fosudarstvennoe unitarnoe predpriyatue «Rossiyskiy Federal'nyy tsestr – Vserosiyskiy nauchno-issledovatel'skiy unstitut eksperimental'noy diziki» FGUP «RFYATS-VNIIGEF». № 2012103160/02, zayavl. 30.01.2012; opubl. 10.10.2013.
11. Ivasyshyn O.M., Bondarchuk O.B., Gumynyak M.M. Poverknevi yavyscha pry nagravanii poroshku gidrydu tytanu. *Fizyka i khimiya tverdogo tlla*. 2011. T. 12. No. 4. S. 900–907.
12. Chernyaeva E.V., Khaymovich P.A., Polyanskiy A.M. Vliyanie barokriodeformirovaniya na sodержanie vodoroda i akusticheskuyu emissiyu v yekhnicheskome titane VT1-0. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 2011. T. 81. Iss. 4. S. 131–134.

13. Narushin G.A., Shcherbina A.A., Yatsenko A.P. Issledovanie ekspluatSIONnykh kharakteristik zubchatykh nakladok drobilok tipa DGT. *Metallurgiya. Nauchnye Trudy Zaporozhskoy gosudarstvennoy inzhenernoy akademii*. RIO ZGIA, 2002. Iss. 6. S. 106–109.
14. Kolobov G.A., Pavlov V.V., Ovchinnikov A.V. Tekhnologicheskie aspekty nekotorykh putey snizhemiya stoimosti titanovoy produktsii. *Titan*. 2013. No. 3. S. 39–44.
15. Ivanov D.O., Aksenov A.A., Rupasov S.I. Vliyanie mekhanicheskogo aktivirovaniya na sintez gidrida titana iz struzhkobykh otkhodov splava VT 1-0. *Tsvetnye metally*. 2007. No. 12. S. 74–78.
16. Livanov V.A., Bukhanova A.A., Kolahev B.A. Vodorod v titane. Moskva : Metallurgiya, 1962. 236 s.
17. Kogan Ya.D. Kolahev B.A., Livinskiy Yu.V. Konstanty vzaimodeystviya metallov s gazami : spravochnik. Moskva : Metallurgiya, 1987. 367 s.
18. Vorobev B.Ya., Olesov Yu.G., Drozdenko V.A. Proizvodstvo izdeliy iz titanovykh poroshkov. Kiev : Tekhnika, 1976. 176 s.
19. Rubtsov A.N., Olesov Yu.G., Antonova M.M. Gidrirovaniye titanovykh materialov. Kiev : Naukova dumka, 1971. 127 s.

**Pavlov Vasyi**, senior staff scientist, candidate of technical sciences, PJSC «Institute of Titanium»

**Skachkov Viktor**, professor, doctor of technical sciences, Zaporozhe national university, ORCID: 0000-0002-4447-4641

**Yanko Taras**, head of laboratory, candidate of technical sciences, PJSC «Institute of Titanium»

#### PHYSIC AND CHEMICAL PROPERTIES OF ALLOYED METALLURGICAL WASTE AS A SECONDARY RESOURCE-SAVING SUBSTANCE

The hydrogenation process is released in three stages on spongy titanium grade TG-100 with a particle size in the range from 2 to 5 mm. At the first stage, the hydrogenation process was carried out on the starting material – spongy titanium with particle sizes of  $-12 + 5$  and  $-30 + 10$  mm. At the second stage of hydrogenation, mechanically activated TG-100 was used. At the third stage of hydrogenation, a mixture of mechanically activated TG-100 with titanium hydride was used. In the process of titanium hydride formation four main stages are defined: physical adsorption of hydrogen molecules on the metal surface; dissociation of hydrogen molecules on active centers of the metal surface; diffusion of hydrogen atoms into the surface layer of the metal and the ordered placement of hydrogen in the voids of the metal matrix with the formation of a hydride ( $\beta$ -phase). It was found that the temperature of the beginning of active absorption of hydrogen for the initial TG-100 is 693 K, for mechanically activated titanium spongy – 573 K, and for mechanochemically activated material – 503 K. The total hydrogenation time of the initial TG-100 was 1380 minutes, for mechanically activated – 1140 minutes and for mechanochemically activated – 780 minutes. The mechanochemical activation of titanium sponge made it allows to fulfil the duration of the hydrogenation process by almost 46%. In this case, the mass fraction of hydrogen in titanium hydride ranged from 3.63% to 3.84% by mass, the maximum process temperature was set in the range from 590 °C to 645 °C, and the time to reach the maximum temperature was from 120 minutes to 240 minutes. The yield of titanium hydride before reaching the maximum temperature was 35.4% for the initial TG-100, 50.0% for mechanically activated, and 59.4% for mechanochemically activated.

Keyword: strongly activated titanium, hydrogenation, titanium hydride, formation stages, temperature of the beginning, time of hydrogenation

Стаття надійшла 15.04.2021 р.

УДК 620.22:661.666

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2021-1-06>

**Скачков Віктор Олексійович**, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-4447-4641

**Карпенко Ганна Володимирівна**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0003-3504-0283

**Нестеренко Тетяна Миколаївна**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0001-7900-8512

**Кириченко Олексій Геннадійович**, завідувач кафедру, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-3032-1919

**Румянцев Володислав Ростиславович**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0003-3182-2536

**Воляр Роман Миколайович**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0003-3182-2536

### **ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-РОЗРАХУНКОВЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КАРБОНІЗАЦІЇ НИЗЬКОЩІЛЬНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ КОМПЗИТІВ ЗА ТЕРМОХІМІЧНОГО ЗМІНЮВАННЯ ЇХ КОМПОНЕНТІВ**

Під час карбонізації вуглецевих композитів відбуваються складні фізико-хімічні перетворення в об'ємі полімерної матриці та утворювачів пор зі створенням коксового залишку, а також виділення летких газоподібних речовин різного хімічного складу. Встановлено, що об'ємні та лінійні усадки феноло-формальдегідної смоли за карбонізації мають три характеристичні температурні інтервали. За карбонізації смоли до температури 673 К спостерігають незначне збільшення значень усадки, з підвищенням температури до 873 К зафіксовано різке збільшення її значень, а за наступного підвищення температури до 1073 К змінювання усадки має плавніший характер. Результати визначення модулів пружності волокнистих матеріалів і вспіненого порошку феноло-формальдегідної смоли показали, що його значення з підвищенням температури поступово зменшується і за температури 1200 К має практично постійну та мінімальну величину. Експерименти щодо визначення характеристик міцності компонентів суспензії дали змогу встановити, що з підвищенням температури відбувається поступове пониження зазначених характеристик, які за температури 1273 К стають достатніми для забезпечення міцності кінцевого матеріалу. Змінювання усадки низькощільного вуглецевого композиту зумовлено термохімічними перетвореннями, що відбуваються з його компонентами у процесі карбонізації. До температури 500 К відбуваються змінювання в матеріалах-утворювачах пор, з подальшим підвищенням температури починають виділятися газоподібні речовини як результат перетворення матричного матеріалу (феноло-формальдегідної смоли) на полімер сітчастої структури. Міцність композиту під час карбонізації різко змінюється за температури вище ніж 400 К і досягає свого максимального значення ~ 1,2 МПа за температури 900 К.

Ключові слова: вуглецеві композити, полімерна матриця, створювачі пор, карбонізація, об'ємні та лінійні усадки, модуль пружності, характеристики міцності, експериментальні та розрахункові дослідження

*Вступ.* Проблема формування карбонізованих вуглецевих композитів із заданою структурою та фізико-механічними властивостями є актуальною, а методи розрахунків технологічних режимів одержання зазначених матеріалів мають безперечний науковий інтерес [1–3].

© В.О. Скачков, Г.В. Карпенко, Т.М. Нестеренко,  
О.Г. Кириченко, В.Р. Румянцев, Р.М. Воляр, 2021.

Одним з ефективних методів створення в об'ємі карбонізованих вуглецевих композитів заданої пористості є уведення до їх об'єму матеріалів-утворювачів пор, які характеризуються низьким коксовим залишком, визначальним розміром, формою та розташуванням пор. Під час сокарбонізації вуглецевих волокон, феноло-формальдегідної матриці та утворювачів пор формується необхідна структура одержаних карбонізованих вуглецевих композитів [4].

*Постановка завдання.* Виконати експериментально-розрахункове дослідження параметрів процесу карбонізації низькощільних вуглецевих композитів, а також низки фізико-механічних характеристик карбонізованих композитів.

*Головна частина досліджень.* Під час карбонізації вуглецевих композитів відбуваються складні фізико-хімічні перетворення в об'ємі полімерної матриці та утворювачів пор зі створення коксового залишку. Одночасно виділяються леткі газоподібні речовини різного хімічного складу та реалізуються процеси термохімічної усадки, температурного поширення й утворення пор. Така різманітність процесів зумовлює створення мікротріщин, мікропор і формування поля структурних напружень.

Для розрахунків зазначених процесів можливим є використання методів мікромеханіки композитів [5,6]. При цьому класичні підходи мікромеханіки композитів доповнюють урахуванням процесів руйнування та змінювання властивостей компонентів, як результат механічних навантажень, так і дії температури.

Моделювання процесу карбонізації базується на представленні вуглецевих композитів мікронеоднородним середовищем класу  $B_2$ . Для модельного середовища зі змінюваними властивостями у процесі термічної обробки фізичні рівняння можна подати у такому вигляді:

$$\xi_{ij} = \sum_{k=1}^N Q_{ij\alpha\beta}^k \cdot (1 - \omega^k) \cdot \lambda_k \cdot \left[ \varepsilon_{\alpha\beta} - \sum_{k=1}^N b_{\alpha\beta}^k \cdot (1 - \psi^k) \cdot \lambda_k \cdot \Delta T \right], \quad (1)$$

де  $\xi_{ij}$ ,  $\varepsilon_{ij}$  – мікроструктурні напруження та деформації відповідно;  $Q_{ij\alpha\beta}^k$  – випадкові модулі пружності  $k$ -го компонента вуглецевого композиту;  $\omega^k$  – випадкові термоструктурні функції, які встановлюють залежність пружних властивостей компонентів композиту від міри структурних перетворень за температури  $T$ ;  $b_{ij}^k$  – випадкові коефіцієнти термічного розширення  $k$ -го компонента;  $\psi^k$  – випадкові функції, що мають термічну усадку та встановлюють залежність термохімічної усадки  $k$ -го компонента від температури карбонізації;  $T$  – температура карбонізації;  $N$  – кількість компонентів у вуглецевому композиті;  $\lambda_k$  – випадкова індикаторна функція.

Для рівняння (1) розроблено методику побудови випадкових термоструктурних функцій  $\omega^k$ , яку представляють у вигляді добутку двох випадкових функцій, одна з яких характеризує процес утворення дефектів, а друга – змінювання пружних характеристик компонентів вуглецевого композиту за температури процесу.

Визначення параметрів випадкових термоструктурних функцій  $\psi^k$  базується на використанні розрахунково-експериментального метода, для якого потрібно експериментальним шляхом встановити термохімічні усадки кожного компонента вуглецевого композиту.

Для оцінки змінювання властивостей вуглецевих композитів у процесі карбонізації побудовано математичну модель такого процесу [7]. Модель заснована на розв'язанні статистичної крайової задачі мікромеханіки композиційних матеріалів, яка дає змогу визначати мікроструктурні напруження й оцінювати рівень мікроструктурних перетворень, змінювання властивостей і коефіцієнтів термохімічної усадки у компонентах композита (вуглецевих волокнах, утворювачів пор і матриці).

Розроблена модель дає змогу з використанням спеціально створеної програми виконувати вибирання й обробку експериментальних даних, визначати середні значення та

дисперсії мікронапружень у компонентах вуглецевих композиційних матеріалів, виконувати оцінку пошкодження компонентів, а також оцінювати змінювання пружних властивостей, коефіцієнтів термохімічної усадки та лінійного термічного розширення композиту для довільних температур карбонізації вуглецевих композитів залежно від рівня діючої температури.

Уведення до суспензії, що готують, разом з вуглецевим волокном, порошком феноло-формальдегідної смоли та порошком вспіненого форполімера, органічних наповнювачів як утворювачів пор дає змогу регулювати щільність і пористість вуглецевих композитів. За введенням наповнювача волокнистої структури пори після карбонізації, як правило, стають транспортними [8–10].

Під час додавання утворювачів пор у вигляді гранул або порошку після карбонізації утворюються пори сферичної форми. Відомо, що наявність пористості у вуглецевих матеріалах суттєво впливає на їх фізико-механічні властивості (міцність, модуль пружності, електроопір, теплопровідність та ін.).

Як органічні наповнювачі для досліджень було вибрано утворювачі пор, що мають низький коксовий залишок та дають змогу одержувати з використанням методу зливання водної суспензії вуглецеві композити з щільністю до  $0,2 \text{ г/см}^3$ . Залежно від вибраного створювача пор у кінцевому матеріалі створюються пори різного розміру, форми та призначення.

На першому етапі досліджень вивчали різні органічні матеріали – бавовняні, поліетиленові та віскозні волокна.

Наважки підготовлених волокон піддавали карбонізації без доступу повітря за температури 1123 К за наступним режимом [8]:

- нагрівання у печі до температури 773 К;
- витримка у печі протягом однієї години;
- наступне нагрівання до температури 1123 К;
- витримка у печі протягом однієї години;
- охолодження з піччю.

У табл. 1 подано дані про щільність матеріалів і втрати маси досліджених зразків після завершення процесу карбонізації.

Таблиця 1 – Властивості досліджених матеріалів

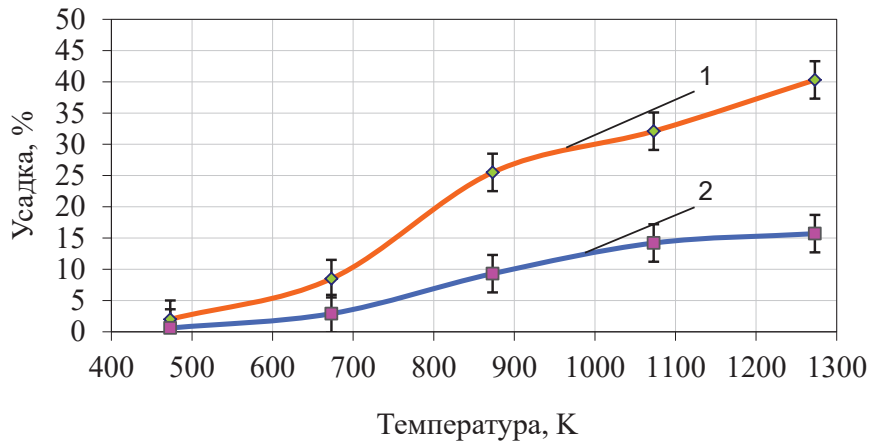
Матеріал	Щільність, $\text{кг/м}^3$	Втрата маси за карбонізації, %
бавовняні волокна	1,54...1,56	81,0
поліетиленові волокна	0,90	82,0
віскозні волокна	1,52	83,5

У процесі сокарбонізації вуглецевих волокон, феноло-формальдегідної матриці й утворювачів пор феноло-формальдегідна матриця змінює свої фізико-механічні характеристики.

Дослідження фізико-механічних перетворень у феноло-формальдегідній матриці виконували в середовищі захисного газу (азоту) зі швидкістю нагрівання  $6...8 \text{ К/хв.}$  до температури 1273 К. Усадку зразків визначали періодично через кожних 100 К.

На рис. 1 представлено об'ємні та лінійні усадки феноло-формальдегідної смоли у процесі карбонізації.

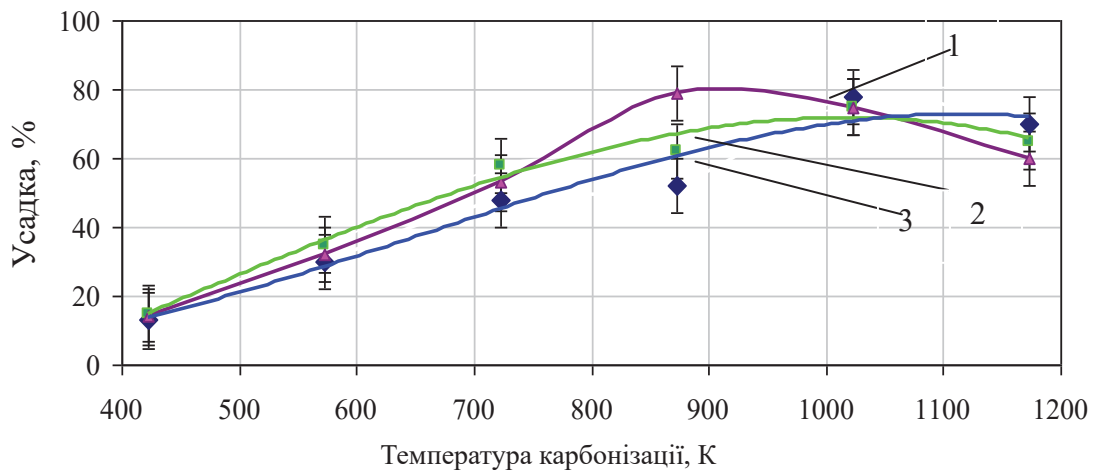
Як видно, об'ємні та лінійні усадки феноло-формальдегідної смоли під час карбонізації мають три характеристичні температурні інтервали. За карбонізації смоли до температури 673 К спостерігають незначне збільшення значень усадки, з підвищенням температури до 873 К зафіксовано різке збільшення її значень. Під час наступного підвищення температури до 1073 К змінювання усадки має плавніший характер.



1 – об'ємні усадки; 2 – лінійні усадки

Рисунок 1 – Усадка затверділої феноло-формальдегідної смоли у процесі карбонізації

Для визначення параметрів усадки матеріалів, що створюють пори, їх піддавали карбонізації в середовищі захисного газу зі швидкістю нагрівання 6...8 К/хв. до температури 1123 К за вищенаведеним режимом. Усадку зразків визначали періодично через кожних 100 К (рис. 2).



1 – поліетиленові волокна; 2 – віскозні волокна; 3 – бавовняні волокна

Рисунок 2 – Усадка утворювачів пор у процесі карбонізації

Результати експериментів дозволили встановити, що усадка всіх досліджених матеріалів, що утворюють пори, зростає з підвищенням температури. З аналізу кривих, поданих на рис. 1 і 2, встановлено, що параметри термоструктурних функцій компонентів композитів мають значення, що наведено у табл. 2.

Таблиця 2 – Параметри функцій, що мають термічну усадку, для феноло-формальдегідної смоли та матеріалів, що створюють пори, за температури 1173 К

Параметри	Феноло-формальдегідна смола	Бавовняні волокна	Поліетиленові волокна	Віскозні волокна
$\eta_i^k$	0,32	0,20	0,10	0,13
$\Delta_i^k$	0,21	0,05	0,04	0,04
$\gamma_i^k$	0,04	0,07	0,13	0,09
$Y_i^k$	0,18	0,03	0,03	0,02



З використанням наведених вище значень параметрів виконували теоретичне визначення усадки вуглецевих композитів за формулами, що наведено у роботі [8]:

$$\langle \Psi_{(T)}^k \rangle = \sum_{i=1}^Q \eta_i^k \cdot \exp \left[ \frac{\Delta_i^k \cdot (T_i - T_n)}{R \cdot T} \right]; \quad (2)$$

$$\langle (\Psi^{0k})^2 \rangle = \sum_{i=1}^Q \gamma_i^k \cdot \exp \left[ \frac{Y_i^k \cdot (T_i - T_n)}{R^2 \cdot T^2} \right]^2. \quad (3)$$

Визначення динамічного модуля пружності компонентів суспензії здійснювали з використанням приладу УК-10 П. Результати визначення модулів пружності волокнистих матеріалів і вспіненого порошку феноло-формальдегідної смоли (форполімера) наведено у табл. 3.

Таблиця 3 – Змінювання пружних характеристик компонентів суспензії у процесі карбонізації

Компонент композиту	Динамічний модуль пружності, МПа						
	Температура карбонізації, К						
	200	400	600	700	800	1000	1200
1	42	35	23	19	17	8	4
2	49	49	38	28	30	78	140
3	64	39	25	20	17	8	4
4	73	49	38	32	24	15	8

**Примітка:** 1 – бавовняні волокна; 2 – феноло-формальдегідна смола; 3 – поліетиленові волокна; 4 – віскозні волокна

Встановлено, що величина динамічного модуля пружності матеріалів, що утворюють пори, з підвищенням температури поступово зменшується та за 1200 К має практично постійне та мінімальне значення. Динамічний модуль пружності вспіненої феноло-формальдегідної смоли (форполімера) характеризується мінімумом за температури близько 700 К. З наступним підвищенням температури динамічний модуль пружності зростає до 140 МПа.

Результати експериментів щодо визначення характеристик міцності компонентів суспензії наведено у табл. 4.

Таблиця 4 – Змінювання характеристик міцності компонентів суспензії у процесі карбонізації

Компонент композиту	Межа міцності, МПа					
	Температура карбонізації, К					
	500	700	800	900	1100	1300
1	55	41	35	24	15	13
2	68	52	48	50	58	65
3	26	20	19	17	14	12
4	65	38	32	30	28	25

**Примітка:** 1 – бавовняні волокна; 2 – феноло-формальдегідна смола; 3 – поліетиленові волокна; 4 – віскозні волокна

Як видно, з підвищенням температури спостерігають поступове пониження характеристик міцності компонентів суспензії, які за температури 1273 К стають практично постійними та достатніми для забезпечення міцності кінцевого матеріалу.

Значення межі міцності для вспіненого форполімера з підвищенням температури до 800 К знижується, що можна пояснити початком утворення передструктури скловуглецю. За подальшим підвищенням температури його міцність значно зростає чому сприяє утворення жорсткого полімеру сітчастої структури скловуглецю з високою міцністю [10].

За даними табл. 3 і 4 з використанням методу регресійного аналізу визначили значення параметрів термоструктурних функцій компонентів низькощільного вуглецевого композиту, які наведено у табл. 5.

Таблиця 5 – Параметри термоструктурних функцій для компонентів низькощільного вуглецевого композиту

Параметри	ФФС	Бавовняні волокна	Поліетиленові волокна	Віскозні волокна
$\varphi_i (i = 1)$	0,120	0,060	0,540	0,157
$\Delta_i (i = 1)$	0,040	0,045	0,030	0,004
$h_i (i = 1)$	0,014	0,070	0,021	0,084
$f_i (i = 1)$	0,021	0,031	0,009	0,0006

**Примітка:** ФФС – феноло-вормальдегіна смола

Дані таблиць 2–5 дають змогу визначити пружні характеристики та характеристики міцності, а також усадку для низькощільного вуглецевого композиту в процесі карбонізації.

Результати визначення щільності, усадки, межі міцності на стиск та модуля пружності наведено у табл. 6.

Таблиця 6. Розрахункові та експериментальні значення різних властивостей низькощільного вуглецевого композиту в процесі карбонізації

Температура, К	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Модуль пружності, МПа		Межа міцності на стиск, МПа		Усадка, %	
		1	2	1	2	1	2
20	0,36	107	100,0	0,22	0,20	0	0
100	0,36	98	100,0	0,18	0,20	0	0
200	0,36	95	100,0	0,17	0,20	0,87	1,00
300	0,33	92	90,0	0,20	0,18	2,25	3,00
400	0,30	96	95,0	0,25	0,25	5,60	5,00
500	0,27	127	130,0	0,45	0,33	9,50	9,00
600	0,25	143	140,0	0,38	0,41	14,20	13,00
700	0,24	190	190,0	0,57	0,68	19,60	21,00
800	0,20	246	250,0	0,88	0,91	23,10	24,00
900	0,20	309	300,0	1,13	1,10	24,40	24,00

**Примітка:** 1 – розрахункові значення; 2 – експериментальні значення

Результати, що одержано у процесі карбонізації та з використанням математичної моделі для композиційного матеріалу з урахуванням термохімічних перетворень його компонентів (табл. 6), дають змогу прогнозувати властивості одержаного матеріалу.

Так, з підвищенням температури карбонізації модуль пружності низькощільного вуглецевого композиту збільшується. Найбільш різке збільшення його значень відбувається після досягнення температури 873 К.

Змінювання усадки низькощільного вуглецевого композиту зумовлене термохімічними перетвореннями, що відбуваються з його компонентами у процесі карбонізації. До температури 500 К зафіксовано змінювання у матеріалах, що є утворювачами пор, з подальшим підвищенням температури починають виділятися газоподібні речовини як результат перетворення матричного матеріалу (феноло-формальдегідної смоли) на полімер сітчастої структури. З досягненням температури 1075 К відбувається незначне змінювання усадки матеріалу. Міцність композиту в процесі карбонізації різко змінюється за температури вище ніж 475 К і досягає свого максимального значення ~ 1,2 МПа за температури 900 К.

**Висновки.** 1. Розрахунково-експериментальним шляхом визначено статистичні параметри випадкових термоструктурних функцій та функцій, які мають термічну усадку для феноло-формальдегідної смоли та матеріалів-утворювачів пор.

2. З використанням математичної моделі виконано розрахунок основних фізико-механічних характеристик низькощільного вуглецевого композиту, які підтверджуються результатами експериментальних досліджень.

3. Запропоновані співвідношення компонентів дають змогу варіювати значення щільності карбонізованого вуглецевого матеріалу залежно від поставленої мети. Регулюючи вміст компонентів і підбираючи тип утворювача пор, формують необхідну структуру та властивості матеріалу.

### Бібліографічний перелік

1. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: справочник / под ред. В.П. Соседова. Москва : Металлургия, 1975. 335 с.

2. Бушуев Ю.Г., Персин М.И., Соколов В.А. Углерод-углеродные композиционные материалы : справочник. Москва : Металлургия, 1994. 128 с.

3. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. Москва : САЙНС-ПРЕСС, 2007. 192 с.

4. Карпенко А.В. Научные основы получения низкоплотных материалов методом разлива из водных суспензий. *Специальные вопросы химии и химической технологии*. 2006. № 5. С. 138–142.

5. Волков С.Д., Ставров В.П. Статистическая механика композитных материалов. Минск : БГУ, 1978. 206 с.

6. Соколкин Ю.В., Скачков В.А., Танкеева М.Г. Исследование процессов деформирования и разрушения композитных материалов и конструкций при сложном нагруженном состоянии. *Механика конструкций из композиционных материалов*. Новосибирск : Наука, 1984. С. 97–101.

7. Скачков В.О., Карпенко Г.В., Грицай В.П., Иванов В.И., Карпенко Н.О. Моделивання процесу карбонізації вуглецевих композиційних матеріалів з утворювачами пор. *Металургія. Наукові праці ЗДІА*, 2005. Вип. 12. С. 80–86.

8. Скачков В.А., Карпенко В.Д., Карпенко А.В., Нестеренко Т.Н. Моделирование процессов сокарбонизации углеродных композиционных материалов с порообразователями : материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий. Труды конференции. Казивели-Понизовка, 13-17.09.2004. С. 61.

9. Скачков В.А., Карпенко А.В., Грицай В.П., Печенникова В.М. Изменение свойств углеродных композитов с порообразователями в процессе карбонизации. Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов : сб. докладов 6-й Межд. конф. Харьков, 2005. С. 75–76.

10. Карпенко А.В., Скачков В.А., Фильченков А.С. Модель процесса карбонизации углерод-углеродного композиционного материала. Компьютерне моделювання в хімії та технологіях. Тези доп. Черкаси, 2008. С. 169–170.

### References

1. Svoystva konstruksionnykh materialov na osnove ugleroda: spravochnik / pod red. V.P. Sosedova. Moskva : Metallurgiya, 1975. 335 s.

2. Bushuev Yu.G., Persin M.I., Sokolov V.A. Uglerod-uglerodnye kompozitsionnye materialy : spravochnik. Moskva : Metallurgiya, 1994. 128 s.

3. Meleshko A.I., Polovnikov S.P. Uglerod, uglerodnye volokna, uglerodnye kompozity. Moskva : SAYNS-PRESS, 2007. 192 s.

4. Karpenko A.V. Nauchnye osnovy polucheniya nizkoplotnykh materialov metodom razliva vodnykh suspensiy. *Spetsial'nye voprosy khimiy i khimicheskoy tekhnologiy*. 2006. No 5. S. 138–142.

5. Volkov S.D., Stavrov V.P. Statisticheskaya mekhanika kompozitnykh materialov. Minsk : BGU, 1978. 206 s.

6. Sokolkin Yu.V., Skachkov V.A., Tankeeva M.G. Issledovanie protsessov deformirovaniya i razpusheniya kompozitnykh materialov i konstuktsiy pri slozhnom nagruzhenom sostoyanii. *Mekhanika konsruktsiy iz kompozitsionnykh materialov*. Novosibirsk : Nauka, 1984. S. 97–101.

7. Skachkov V.O., Karpenko G.V., Gritsay V.P., Ivanov V.I., Karpenko N.O. Modelyuvannya protsesu karbonizatsii vugletsevykh kompozitsiynykh materialiv z utvoryuvachamy por. *Metallurgiya. Naukovi pratsi ZDIA*, 2005. Iss. 12. S. 80–86.

8. Skachkov V.A., Karpenko V.D., Karpenko A.V., Nesterenko T.N. Modelirovanie protsessov sokarbonizatsii uglerodnykh kompozitsionnykh materialov s poroobrazovatelyami : materialy i pokrytiya v ekstremal'nykh usloviyakh: issledovaniya, primenenie, ekologicheski chistye tekhnologii proizvodstva i utilizatsii izdeliy. Tруды konferentsii. Katsiveli-Ponizovka, 13-17.09.2004. S. 61.

9. Skahkov V.A., Karpenko A.V., Gtitsay V.P., Pechennikova V.M. Izmenenie svoystv uglerodnykh kompozitov s poroobrazovatelyami v protsesse karbonizatsii. Oborudovanie i tekhnologii termicheskoy obrabotki metallov i splavov : sbornik dokladov 6-y mezhd. konferentsii. Khar'kov, 2005. S. 75–76.

10. Skahkov V.A., Karpenko A.V., Fil'chenkov A.S. Model' protsesa karbolizatsii uglerod-uglerodnogo kompozitsionnogo materiala. Kompyuterne modelyubannya v khimii ta tekhnologiyakh : tezy dop. Cherkasy, 2008. S. 169–170.

**Skachkov Victor**, professor, doctor of technical sciences, Zaporizhzhia national university. ORCID: 0000-0002-4447-4641

**Karpenko Ann**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia national university. ORCID: 0000-0003-3504-0283

**Nesterenko Tetiana**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia national university. ORCID: 0000-0001-7900-8512

**Kirichenko Oleksij**, head of department, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia national university. ORCID: 0000-0002-3032-1919

**Rumyantsev Volodyslav**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia national university. ORCID: 0000-0003-3182-2536

**Volyar Roman**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia national university. ORCID: 0000-0003-3182-2536

#### EXPERIMENTAL AND CALCULATION RESEARCH OF CARBONATING FOR LOW-DENSITY CARBON COMPOSITES AT THERMO-CHEMICAL TREASON OF THERE COMPONENTS

During carbonating of carbon composites there are difficult physical and chemical transformations to the volume of polymeric matrix and pores-forming with formation of coke remain, and also secreting of gaseous volatiles of different chemical composition. It is set, that volumetric and linear contractions of phenol-formaldehyde resin during carbonating have three characteristic temperature intervals. During carbonating of resin to temperature 673 K there is an insignificant increase of values of contraction, with the increase of temperature to 873 K the sharp increase of its values is fixed, and at the subsequent increase of temperature to 1073 K the change of contraction has more smooth character. Results of determination of the modules of elasticity of fibred materials and made foam powder of phenol-formaldehyde resin are showed, that its size with the increase of temperature gradually diminishes and at temperature 1200 K has a permanent and minimum size practically. Experiments by determination of strength descriptions of components of suspension allowed to ascertain that with increase of temperature the gradual lowering of the there descriptions of components suspensions which at a temperature 1273 T become sufficient for providing of durability of eventual material. The change of contraction for low-density carbon composites is conditioned by thermo-chemical transformations, what be going on with its components in the process of carbonating. To the temperature 500 T there are changes in pore-forming materials with a further increase temperatures begin to be distinguished gaseous matters are a result of transformation of matrix material (phenol-formaldehyde resin) in the polymer of the reticulated structure. Durability of composites in the process of carbonating sharply changes at a temperature higher 400 T and arrives at the maximal value  $\sim 1.2$  МПа at a temperature 900 K.

Keys words: carbon composites, polymeric matrix, pore-forming material, carbonating, volumetric and linear contractions, module of resiliency, description of durability, experimental and calculation researches

Стаття надійшла: 23.04.2021 р.

УДК 667.64:678.026

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2021-1-07>

**Сапронов Олександр Олександрович**, професор, доктор технічних наук, Херсонська державна морська академія. ORCID; 0000-0003-1115-6556

**Чернявська Тетяна Василівна**, аспірант, Херсонська державна морська академія. ORCID; 0000-0003-01-9715

**Сапронова Ганна Вікторівна**, аспірант, Херсонська державна морська академія. ORCID; 0000-0002-4327-4293

**Соценко Віталій Віталійович**, аспірант, Херсонська державна морська академія. ORCID; 0000-0003-4384-9373

**Антоніо Бертем Да Глорія Де Дауш**, аспірант, Херсонська державна морська академія

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ МОДИФІКОВАНОЇ ФТАЛІМІДОМ ЕПОКСИДНОЇ МАТРИЦІ МЕТОДОМ ІЧ-СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ

Для формування полімерних матеріалів як основний компонент для зв'язувача використовують епоксидний діановий олігомер ЕД-20. Для зшивання епоксидного олігомеру за кімнатної температури застосовують твердник поліетиленполіамін ПЕПА. Підвищення властивостей епоксидної матриці досягали шляхом використання модифікатора фталіміду (ізоіндолін-1,3-діон) за вмісту  $q = 0,25$  мас. ч. на  $q = 100$  мас. ч. епоксидного олігомеру ЕД-20. Досліджували активність поверхні модифікатора методом ІЧ-спектрального аналізу. Встановлено присутність активних груп:  $-NH-$ ,  $O-H$ ,  $C-H$ ,  $C-N$  у діапазоні хвильових чисел  $\nu = 3202 \dots 1971 \text{ см}^{-1}$ , карбонільних  $C=O$  – за  $\nu = 1759 \text{ см}^{-1}$ , амідних – у діапазоні хвильових чисел  $\nu = 1604 \dots 1467 \text{ см}^{-1}$ , аміногруп – у діапазоні хвильових чисел  $\nu = 648 \dots 794 \text{ см}^{-1}$ , що вказує на каталітичну активність модифікатора. Додатково проаналізовано динаміку змінювання інтенсивності пропускання, відносної площини смуг вихідної та модифікованої матриць, що дає змогу підтвердити попередні результати дослідження когезійної міцності полімерів.

Ключові слова: епоксидна матриця, зв'язувач, модифікатор, структура, ІЧ-спектральний аналіз, площа піку, інтенсивність пропускання

*Постановка проблеми.* На сьогодні дослідження, пов'язані із застосуванням модифікаторів під час формування полімерних матеріалів, розвиваються досить активно. За введенням їх до епоксидного зв'язувача суттєво змінюється структура полімерів, а отже і адгезійні, фізико-механічні, антикорозійні та технологічні властивості. Це зумовлено хімічною активністю поверхні модифікаторів через значну кількість хімічних зв'язків, які під час зшивання, впливають на основні параметри, такі як швидкість перебігу фізико-хімічних процесів, рухливість і деформованість олігомерних макроланцюгів, упорядкованість їх структури, створення вільних радикалів у структурі полімеру. Водночас, для чіткого розуміння процесів і закономірностей структуроутворення модифікованих епоксикомпозитів стандартизовані методи дослідження властивостей полімерів не є достатніми. У цьому плані перспективним є використання сучасних методів дослідження структури полімерів, зокрема методу ІЧ-спектрального аналізу [1–6].

*Аналіз останніх досліджень і публікацій.* Показано [7], що використання активного модифікатора 2-метил-2-тіоціанато-3-(4-тіоціанатофеніл) пропіоаміду дає змогу підвищити адгезійну міцність матриці у 1,7 разів за рахунок активації амінних груп модифікатора а їх взаємодії з сегментами епоксидного олігомеру ЕД-20. Використання модифікатора 1,4-біс(п, п-діетилдітіокарбамато)бензен [8] сприяє підвищенню у два рази механічної міцності матриці за рахунок взаємодії азотовмісних груп із атомами бокових груп епоксидного зв'язувача. Застосування модифікатора парааміноазобензолу [9; 10],

суттєво впливає на процеси структуроутворення епоксидного зв'язувача та забезпечує поліпшення фізико-механічних і теплофізичних властивостей матриці за рахунок збільшення кількості хімічних зв'язків у об'ємі полімеру. Не зважаючи на одержані результати дослідження авторів, актуальним є дослідження властивостей і структури нових модифікованих полімерних матеріалів, що дозволить розширити напрямки їх використання у різних галузях промисловості. Отже, дослідження властивостей полімерних матеріалів і процесу взаємодії компонентів під час полімеризації із використанням методу ІЧ-спектрального аналізу є актуальним для полімерного матеріалознавства

*Мета роботи* – дослідження структури модифікованої фталімідом матриці методом ІЧ-спектроскопії.

*Матеріали та методика дослідження.* За основний компонент для зв'язувача під час формування епоксидних композитних матеріалів вибрано епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20 (ГОСТ 10587–84), який характеризується високою адгезійною та когезійною міцністю, незначною усадкою, а також технологічністю за нанесенням складного профілю на поверхні.

Для зшивання епоксидних композицій використано твердник поліетиленполіамін ПЕПА (ТУ 6–05–241–202–78), що дає змогу затверджувати матеріали за кімнатної температури. ПЕПА є низькомолекулярною речовиною, що складається з таких взаємозв'язаних компонентів:  $[-CH_2-CH_2-NH-]_n$ . Зшивали композитний матеріал, вводячи твердника у композицію за стехіометричним співвідношенням компонентів за вмісту (мас. ч.) – ЕД-20: ПЕПА – 100 : 10.

Як модифікатор використано фталімід (ізоіндолін-1,3-діон), що має молекулярну формулу:  $C_8H_5NO_2$ , молярну масу 147,13 г/моль і щільність 1,47 г/см<sup>3</sup>.

Епоксидні матриці формували за такою технологією [5,6]:

– підігрівання смоли до температури  $T = 353 \pm 2$  К і витримка за зазначеної температури впродовж часу  $\tau = 20 \pm 0,1$  хв.;

– гідродинамічне суміщення олігомеру та модифікатора впродовж часу  $\tau = 10 \pm 0,1$  хв.;

– ультразвукова обробка композиції впродовж часу  $\tau = 1,5 \pm 0,1$  хв.;

– охолодження композиції до кімнатної температури впродовж часу  $\tau = 60 \pm 5$  хв.;

– введення твердника і перемішування композиції впродовж часу  $\tau = 5 \pm 0,1$  хв.

Твердненню композитній матеріал піддавали за режимом:

– формування зразків та їх витримання впродовж часу  $\tau = 12,0 \pm 0,1$  год. за температури  $T = 293 \pm 2$  К;

– нагрівання зі швидкістю  $v = 3$  К/хв. до температури  $T = 393 \pm 2$  К;

– витримання впродовж часу  $\tau = 2,0 \pm 0,05$  год, повільне охолодження до температури  $T = 293 \pm 2$  К.

З метою стабілізації структурних процесів у композиті зразки витримували впродовж часу  $\tau = 24$  год. на повітрі за температури  $T = 293 \pm 2$  К з наступним виконанням експериментальних випробувань.

Для дослідження хімічних зв'язків на поверхні модифікатора та їх змінювання у вихідній і модифікованій матрицях використовували ІЧ-спектральний аналіз [11–14]. ІЧ-спектри реєстрували на спектрофотометрі марки «IRAffinity-1» (Японія) у ділянці хвильових чисел  $\nu = 400 \dots 2400$  см<sup>-1</sup> однопроменевим методом у відбитому світлі. Розгортку спектру за хвильовими числами  $\lambda^{-1} = \nu$  здійснювали на діаграмі в межах 225 мм у діапазоні вибраних частот. Хвильові числа, інтенсивність пропускання, напівширину та площу смуги поглинання визначали за допомогою комп'ютерної програми «IRsolution». Похибка визначення хвильового числа –  $\nu = \pm 0,01$  см<sup>-1</sup>, визначення точності розташування піку –  $\nu = \pm 0,125$  см<sup>-1</sup>. Фотометрична точність становила  $\pm 0,2\%$  за програмним управлінням щільною та тривалістю інтегрування –  $t = 10$  с. Крок інтегрування –  $\Delta\lambda = 4$  см<sup>-1</sup>.

*Експериментальні результати.* Попередньо визначали хімічну активність поверхні модифікатора фталіміду, тобто наявність активних груп в його структурі методом ІЧ-спектрального аналізу (рис. 1). Характерні смуги поглинання у діапазоні хвильових чисел  $\nu = 400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ , які відповідають функціональним групам модифікатора наведено у табл. 1. Для встановлення закономірностей перебігу фізико-хімічних процесів за структуроутворенням полімерного матеріалу виконували ІЧ-спектральний аналіз вихідної та модифікованої епоксидної матриці. Виходячи з попередніх досліджень когезійної міцності полімерних матеріалів, вважали за доцільне здійснювати ІЧ-спектральний аналіз модифікованої матриці із вмістом модифікатора  $q = 0,25$  мас. ч. На основі ІЧ-спектрального аналізу встановлено існування широкого спектру смуг поглинання, які характеризують валентні, маятникові та деформаційні коливання бокових груп та сегментів макромолекул полімеру (рис. 1).

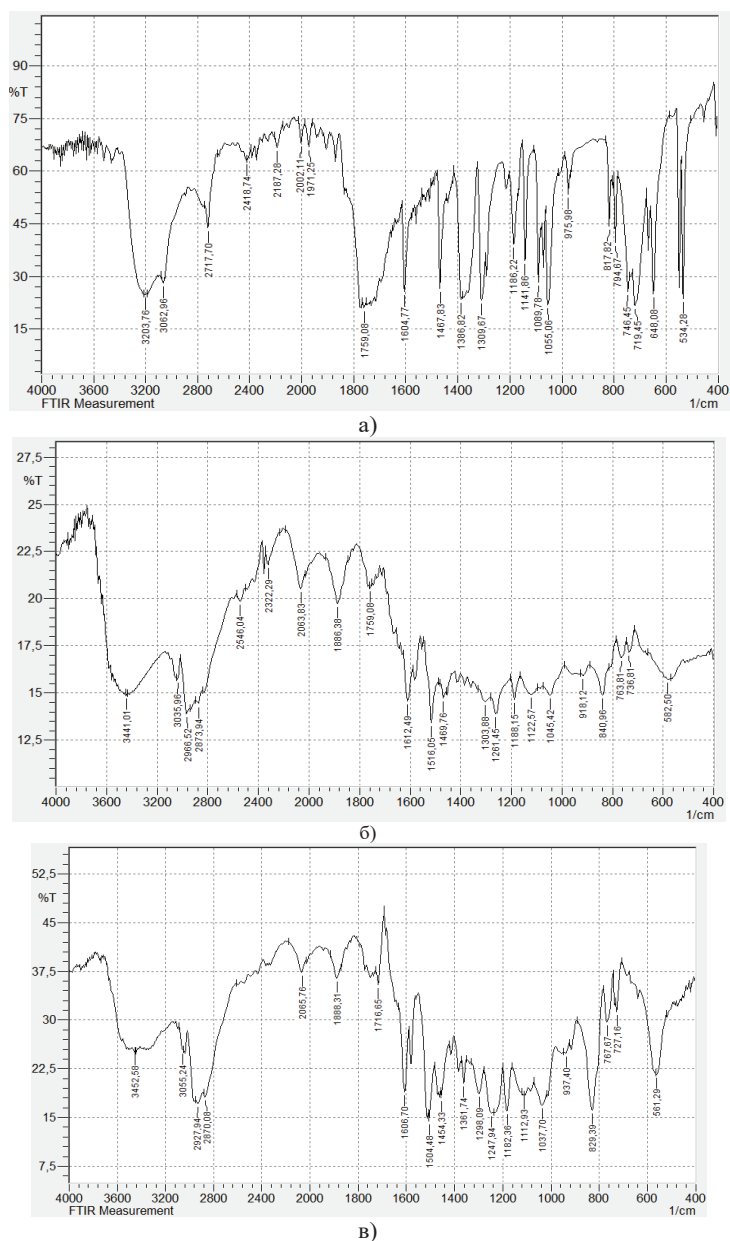


Рисунок 1 – ІЧ-спектри у ділянці хвильових чисел  $\nu = 400 \dots 4000 \text{ см}^{-1}$ :  
 а – ІЧ-спектр модифікатора фталіміду; б – ІЧ-спектр епоксидної матриці;  
 в – ІЧ-спектр композиту із вмістом модифікатора  $q = 0,25$  мас. ч.

Слід зауважити, що зазначені смуги є ідентичними, проте після введення модифікатора більшість з них (табл. 2) зміщуються за частотою і характеризуються збільшеною інтенсивністю пропускання ( $T, \%$ ) та відносною площею піку ( $S, \%$ ). Це свідчить про різну кількість хімічних зв'язків у полімері, а, отже, і змінювання ступеня зшивання розроблених композитів.

Для модифікованої матриці смуга поглинання за  $\nu = 582 \text{ см}^{-1}$  зміщується у бік менших хвильових чисел (відносно епоксидної матриці) на  $\Delta\nu = 21 \text{ см}^{-1}$ . При цьому суттєво збільшується основний параметр – площа піку на  $\Delta S = 23 \%$ , що свідчить про збільшення кількості бензолних кілець у полімері. Особливої уваги слід звернути на смуги поглинання за  $\nu = 736 \dots 763 \text{ см}^{-1}$ , які відповідають аміним групам, що безпосередньо впливають на перебіг процесу полімеризації.

Для модифікатора фталімід додатково спостерігали присутність розщепленої смуги за  $\nu = 648 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, а), тоді як у сформованому матеріалі (модифікованій матриці) смуга зникає. Це опосередковано вказує на взаємодію функціональних аміногруп модифікатора з активними центрами твердника ПЕПА та епоксидного зв'язувача за його зшиванням.

Також спостерігали збільшення інтенсивності смуг поглинання та відносної площі піків за  $\nu = 840 \dots 1612 \text{ см}^{-1}$ , що вказує на збільшення  $-NH-$ ,  $-CH-$ ,  $-C-C-$ ,  $-C-N-$ ,  $-C-O-$  і епоксидних груп, оскільки вони легко взаємодіють одна з однією та створюють тривимірну структуру полімеру.

Особливої уваги слід звернути на динаміку змінювання кількості карбонільних  $C=O$  груп ( $\nu = 1759 \text{ см}^{-1}$ ). У вихідному матеріалі, тобто самому модифікаторі має перевагу кількість  $C=O$  груп, про що свідчить основний параметр –  $S = 101,0 \%$  (табл. 1). Для епоксидної матриці кількість  $C=O$  груп є найменшою ( $S = 7,9 \%$ ), проте введення модифікатора за вмісту  $q = 0,25$  мас. ч. забезпечує підвищення кількості  $C=O$  груп у два рази ( $S = 15,3 \%$ ) та зміщення смуги поглинання у бік менших хвильових чисел на  $\Delta\nu = 43 \text{ см}^{-1}$  (табл. 2).

Таблиця 1 – Характеристичні смуги поглинання згідно ІЧ-спектрального аналізу модифікатора фталіміду

Групи, що відповідають характеристичним смугам поглинання	Хвильове число, $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	Інтенсивність, $T$ , %	Відносна площа піка, $S$ , %
$-CH-$ група, бензолні і ароматичні кільця	534	23,7	9,5
аміни: $-NH_2$ ; $CH_2NH_2$	648	25,0	18,9
	719	21,7	26,5
	794	39,7	4,6
	деформаційні коливання $C-H$ груп	975	53,5
$C-C$ -зв'язки ароматичного кільця	1055	22,0	19,1
	1089	28,3	9,5
	1141	34,6	11,3
валентні коливання $-C-O$ груп	1186	39,3	10,7
	1309	23,3	15,4
	1386	23,5	12,8
аміди: $(C(=O)NH-)$	1467	26,6	12,5
аміди: $(C(=O)NH-)$	1604	25,7	14,5
валентні коливання карбонільних $C=O$ груп	1759	21,0	101,0
маятникові коливання $C-H$ груп	1971	63,0	4,5
валентні коливання $C-N$ груп	2418	63,0	7,0
валентні коливання $C-H$ груп	2717	44,0	26,5
коливання $O-H$ груп	3062	28,0	16,4
валентні коливання $-NH$ груп	3203	24,7	13,9



Таблиця 2 – Характеристичні смуги поглинання згідно ІЧ-спектрального аналізу вихідної та модифікованої епоксидних матриць

Характеристики смуги		ІЧ-спектри вихідної епоксидної матриці і модифікованої ( $q = 0,25$ мас. ч. фталіміду)			
		Вихідна матриця		Модифікована матриця	
Група	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	$T$ , %	$S$ , %	$T$ , %	$S$ , %
$-\text{CH}_2$ -група, пара бензол	582	15,7	69,8	Зміщення $\rightarrow$ $\Delta\nu = 21 \text{ cm}^{-1}$	
$-\text{NH}$ -, $-\text{CH}$ -маятникові коливання, первинні аміни: $-\text{NH}_2$ ; $\text{CH}_2-\text{NH}_2$	736	17,1	23,3	Зміщення $\rightarrow$ $\Delta\nu = 9 \text{ cm}^{-1}$	
	763	16,8	32,3	Зміщення $\leftarrow$ $\Delta\nu = 4 \text{ cm}^{-1}$	
$-\text{NH}$ -, $-\text{CH}$ -маятникові коливання, $-\text{C}-\text{C}$ -валентні коливання, первинні аміни: $\text{CH}_2\text{NH}_2$ , $\text{CH}-\text{NH}_2$ , епоксидцикл,	840	14,8	61,7	Зміщення $\rightarrow$ $\Delta\nu = 11 \text{ cm}^{-1}$	
$-\text{OH}$ -деформаційні коливання, $-\text{C}-\text{N}$ -, $-\text{C}-\text{O}$ -валентні коливання, епоксидцикл, первинні аміни: $-\text{NH}_2$	1261	14,5	63,7	Зміщення $\rightarrow$ $\Delta\nu = 14 \text{ cm}^{-1}$	
$-\text{NH}$ - деформаційні коливання, вторинні аміни: $-\text{HN}-\text{R}$ , $\text{CH}-\text{HN}-\text{CH}$ , $\text{CH}_2-\text{HN}-\text{CH}_2$	1516	13,4	47,0	Зміщення $\rightarrow$ $\Delta\nu = 1 \text{ cm}^{-1}$	
$-\text{NH}$ - деформаційні коливання, $-\text{C}=\text{C}$ -, $-\text{C}=\text{N}$ -валентні коливання, $-\text{NH}_2$ первинні аміни: $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ аміді: $-\text{CO}-\text{NH}_2$	1612	14,5	31,1	Зміщення $\rightarrow$ $\Delta\nu = 6 \text{ cm}^{-1}$	
валентні коливання карбонільних $\text{C}=\text{O}$ груп	1759	20,5	7,9	Зміщення $\rightarrow$ $\Delta\nu = 43 \text{ cm}^{-1}$	
валентні коливання епоксидної групи	1886	19,7	57,6	Зміщення $\leftarrow$ $\Delta\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$	
$-\text{C}\equiv\text{N}$ -валентні коливання, алкінна група: $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2063	20,5	101,0	Зміщення $\leftarrow$ $\Delta\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$	
$-\text{CH}$ -валентні коливання, метиловий радикал $\text{CH}_3-\text{C}$ , метилен $-\text{CH}_2-$	2966	13,8	60,5	Зміщення $\rightarrow$ $\Delta\nu = 39 \text{ cm}^{-1}$	
$-\text{OH}$ -, $-\text{NH}$ -валентні коливання	3441	14,8	12,7	Зміщення $\leftarrow$ $\Delta\nu = 11 \text{ cm}^{-1}$	

Вважали, що за таких умов відбувається реакція взаємодії, тобто приєднання та зшивання макроланцюгів модифікатора із макроланцюгами епоксидного олігомеру під час полімеризації. Додатково встановлено збільшення інтенсивності смуг поглинання модифікованої матриці в діапазоні хвильових чисел  $\nu = 1886 \dots 3441 \text{ cm}^{-1}$ , які є характерними для епоксидних, алкінних і метиленових груп та валентних коливань  $-\text{OH}$  груп.

Отже, встановлена взаємодія функціональних груп модифікатора та епоксидного олігомеру під час структуроутворення матеріалів на молекулярному рівні забезпечує синергічний ефект поліпшення когезійної міцності розроблених матеріалів за визначеного вмісту фталіміду ( $q = 0,25$  мас. ч.).

*Висновки.* Аналіз ІЧ-спектрів представлених полімерних матриць (вихідної та модифікованої), дає змогу констатувати, що під час введення модифікатора за вмісту  $q = 0,25$  мас. ч. змінюється надмолекулярна організація структури, що зумовлює активацію та взаємодію макромолекул фталіміду з макромолекулами компонентів зв'язувача. Це, в свою чергу, забезпечує підвищення властивостей модифікованих епоксидком-позитних матеріалів.

### Бібліографічний перелік

1. Kashytskyi V., Sadova O., Liushuk O., Davydiuk O., Myskovets S. Examining a mechanism of generating the fragments of protective film in the tribological system «epoxycomposite – steel». *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. No 2/11(86). S. 10–16.
2. Kashytskyi V., Savchuk P., Malets V., Herasymiuk Y., Shcheglov S. Examining the effect of physical fields on the adhesive strength of protective epoxy composite coatings *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. No. 3/12(87). S. 16–22.
3. Stukhlyak P.D., Moroz K.M. Influence of porosity in the epoxy matrix-polyvinyl alcohol-disperse filler system on the impact toughness. *Materials Science*. 2011. Vol. 46, No 11. P. 455–463.
4. Stukhlyak P., Holotenko O., Dobrotvor I., Mytnyk M. Investigation of the adhesive strength and residual stresses in epoxy composites modified by microwave electromagnetic treatment. *Materials Science*. 2015. Vol. 51. No. 2. S. 208–212.
5. Букетов А.В., Негруца Р.Ю., Яцюк В.М. Вплив модифікатора 2,4-діаміноазобензол-4'карбонної кислоти на адгезійні властивості та залишкові напруження захисних полімерних покриттів. *Наукові нотатки*. Луцьк : ЛНТУ. 2019. Вип. 65. С. 30–38.
6. Букетов А.В., Сметанкин С.А. Влияние модификатора 4, 4-сульфонилбис (4,1-фелен) бис(N,N-диэтилдитиокарбамата) на адгезионные свойства эпоксидной матрицы. *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2018. Т. 24. № 2. С. 242–265.
7. Букетов А.В. Браило Н.В., Сапронов О.О., Яцюк В.Н., Акимов А.В. Исследование влияния модификатора 2-метил-2-тиоцианато-3-(4-тиоцианатофенил)пропиоамида на структуру и свойства эпоксидной матрицы. *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2014. № 4(20). С. 539–554.
8. Букетов А.В., Сапронов А.А., Яцюк В.Н., Гришук Б.Д., Барановський В.С. Исследование влияния 1,4-бис(N,N диметилдитиокарбамато)бензена на механические свойства эпоксидной матрицы. *Пластические массы*. 2014. № 3–4. С. 26–34.
9. Ходаковський О.В., Амелін М.Ю., Букетова Н.М., Сапронов О.О., Яцюк В.М. Дослідження фізико-механічних властивостей модифікованих парааміноазобензолом епоксидних композитів для ремонту засобів транспорту. *Науковий вісник ХДМА*. 2017. № 1(16). С. 113–120.
10. Ходаковський О.В., Амелін М.Ю., Букетова Н.М., Яцюк В.М. Теплофізичні властивості модифікованих парааміноазобензолом епоксидних матриць для захисних покриттів деталей транспортної галузі. *Науковий вісник ХДМА*. 2017. № 1(16). С. 216–225.
11. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Москва : Мир, 1991. 536 с.
12. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Москва : Мир, 1965. 216 с.
13. Рабек Я.Р. Экспериментальные методы в химии полимеров: пер. с англ. Москва : Мир, 1983. Ч. 1. 384 с.
14. Казацyna Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии: Учеб. пособие для вузов. Москва : Высшая школа, 1971. 264 с.

### References

1. Kashytskyi V., Sadova O., Liushuk O., Davydiuk O., Myskovets S. Examining a mechanism of generating the fragments of protective film in the tribological system «epoxycomposite – steel». *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. No 2/11 (86). S. 10–16.
2. Kashytskyi V., Savchuk P., Malets V., Herasymiuk Y., Shcheglov S. Examining the effect of physical fields on the adhesive strength of protective epoxy composite coatings *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. No 3/12(87). S. 16–22.
3. Stukhlyak P.D., Moroz K.M. Influence of porosity in the epoxy matrix-polyvinyl alcohol-disperse filler system on the impact toughness. *Materials Science*. 2011. Vol. 46, No 11. S. 455–463.
4. Stukhlyak P., Holotenko O., Dobrotvor I., Mytnyk M. Investigation of the adhesive strength and residual stresses in epoxy composites modified by microwave electromagnetic treatment. *Materials Science*. 2015. Vol. 51. No 2. S. 208–212.
5. Byketov A.V., Negruca R.Yu., Yatsyuk V.M. Vplyv modyfikatora 2,4-diaminoazobenzol-4'karbonovoy kisloty na adgeziyni vlastyvoosti ta zalyshkovy napruzhennya zakhysnykh polilernykh pokryttiv. *Naukovi notatky*. Luc'k : LNTU. 2019. Iss. 65. S. 30–38.
6. Byketov A.V., Smetankin S.A. Vliyanie modifikatora 4, 4-syl'fonilbis (4,1-felen)bis(N,N-dietilditiokarbamata) a adgezionnye svoystva epoksidnoy matritsy. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruksiy*. 2018. T. 24. No. 2. S. 242–265.

7. Byketov A.V., Brailo N.V., Saprionov O.O., Yatsyuk V.N., Akimov A.V. Issledovanie vliyaniya modifikatora 2-metil-2-tiocianato-3-(4-tiocianatofenil)propioamida na strukturu i svoystva epoksidnoy matrici. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruksiy*. 2014. No. 4(20). S. 539–554.
8. Byketov A.V., Saprionov A.A., Yatsyuk V.M., Grishchuk B.D., Baranovskiy V.S. Issledovanie vliyaniya 1,4-bis(N,N dimetilditiokarbamato)benzene na mekhanicheskie svoystva epoksidnoy matrici. *Plasticheskie massy*. 2014. No. 3–4. S. 26–34.
9. Khodakovskiy O.V., Amelin M.Yu., Buketova N.M., Saprionov O.O., Yatsyuk V.M. Doslidzhennya fizyko-mekhanichnykh vlastyvostry modyfikovanykh paraaminoazobenzolom epoksydnykh kompozytiv dlya remontu zasobiv transportu. *Naukovyy visnyk KHDMA*. 2017. No. 1(16). S. 113–120.
10. Khodakovskiy O.V., Amelin M.Yu., Buketova N.V., Yatsyuk V.N. Teplofizichni vlastyvostry modyfikovanykh paraaminoazobenzolom epoksydnykh matryts' dlya zakhysnykh pokryttiv detaley transportnoy galuzi. *Naukovyy visnyk KHDMA*. 2017. No. 1(16). S. 216–225.
11. Nakamoto K. UK-spktry KR neorganichnykh i koordynatsionnykh soedineniy. Moskva : Mir, 1991. 536 s.
12. Nakanisi K. Infrakrasnye spektry i stroenie organicheskikh soedinenikh. Moskva : Mir, 1965. 216 s.
13. Rabek Ya.R. Eksperimental'nye metody v khimii polimerov. Moskva: Mir, 1983. Ch. 1. 384 s.
14. Kazacina L.A., Kupletskaya N.B., Primenenie UF-, IK- i YAMP-spektroskopii v organicheskoy khimii. Ucheb. posobie dlua vuzov. Moskva : Vysshaya shkola, 1971. 264 s.

**Saprionov Oleksander**, professor, doctor technical science, Kherson state sea academy. ORCID: 0000-0003-1115-6556

**Cherniavskya Tetiana**, aspirant, Kherson state sea academy. ORCID: 0000-0003-01-9715

**Saprionova Anna**, aspirant, Kherson state sea academy. ORCID: 0000-0002-4327-4293

**Sotsenko Vitaliy**, aspirant, Kherson state sea academy. ORCID: 0000-0003-4384-9373

**Antonio Bertem**, aspirant, Kherson state sea academy

## INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF PHTHALIMIDE-MODIFIED EPOXY MATRIX BY IR-SPECTRAL ANALYSIS

Epoxy diane oligomer ED-20 was used as the main component for the formation of polymeric materials. It is characterized by a set of properties, namely: high adhesive strength, the possibility of curing at low temperatures, low shrink-age, manufacturability when applied to long-dimensional parts of a complex profile, the presence of a significant number of analogues, including in Ukraine. Polyethylene polyamine (PEPA) hardener was used to crosslink the epoxy oligomer at room temperature. Improving the properties of the epoxy matrix was achieved by using a modifier of phthalimide (isoindoline-1,3-dione) at a content of  $q = 0.25$  pts.wt. at  $q = 100$  pts.wt. of epoxy oligomer ED-20. The combination of components in the formation of polymeric materials was performed using ultrasonic dispersion. The operating frequency range was  $\nu = 20 \dots 25$  kHz, ultrasonic power  $N = 400 \dots 1200$  W. The amplitude of oscillations of the dispersant was  $A = 10 \dots 20$   $\mu\text{m}$ , and the operating range was  $d = 20$  mm. Under these parameters, ultrasonic treatment was performed for a time  $\tau = 1.5 \pm 0.1$  min, followed by cooling the composition to room temperature and the introduction of a hardener. The activity of the surface of the modifier was investigated by IR-spectral analysis. The main parameters of the IR spectra were determined using the computer program IRsolution. By the method of IR spectral analysis the presence of active groups:  $-NH-$ ,  $O-H$ ,  $C-H$ ,  $C-N$  in the range of wave numbers  $\nu = 3202 \dots 1971$   $\text{cm}^{-1}$ , carbonyl  $C=O$  – at  $\nu = 1759$   $\text{cm}^{-1}$ , amide – in the range wave numbers of  $\nu = 1604 \dots 1467$   $\text{cm}^{-1}$ , amino groups – in the range of wave numbers  $\nu = 648 \dots 794$   $\text{cm}^{-1}$ , which indicates the catalytic activity of the modifier were found. Additionally, the dynamics of changes in the transmittance intensity, the relative area of the bands of the original and modified matrices were analyzed, which allowed to confirm the preliminary results of the study of the cohesive strength of polymers by increasing the number of chemical bonds in the volume of the polymer.

Keywords: epoxy matrix, binder, modifier, structure, IR-spectral analysis, peak area, transmittance

Стаття надійшла: 30.01.2021 р.

**Ніколаєнко Анатолій Миколайович**, професор, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-2588-6907

## ПРОГНОЗУВАННЯ ТЕМПЕРАТУРИ МЕТАЛУ ПІД ЧАС ВИРОБНИЦТВА АЛЮМІНІЄВОЇ КАТАНКИ

Запропоновано методику розрахунків температурного графіка в технологічній лінії ливарно-прокатного агрегату з виробництва алюмінієвої катанки, яку створено на підставі аналізу літературних джерел, присвячених математичному моделюванню подібних процесів. Прогнозування температури металу здійснюється з використанням існуючих формул і рівнянь, за допомогою яких обчислюють змінювання температури зливка у процесі охолодження кристалізатора водою; повітряне охолодження заготовки на шляху від кристалізатора до прокатного стана та катанки під час укладання її в бунт; змінювання температури штаби протягом гарячої прокатки; зменшення її температури за примусовим охолодженням емульсією у прокатному стані та катанки у гартувальному пристрої. Похибка прогнозу температури заготовки на виході з ливарного колеса складає 1,7%, а перед прокатним станом 0,8%. Розрахункова температура катанки на виході з прокатного стана відрізняється від фактичної на 3%, а після гартувального пристрою розбіжність складає 1,3%. Модельна температура катанки у кінці технологічної лінії майже співпадає з фактичною. Наявність математичної моделі термограми алюмінієвого зливка дає змогу дослідити вплив різноманітних теплових втрат, що відбуваються за кристалізації металу, на температуру заготовки після ливарного колеса, зафіксувати та зрозуміти характер змінювання температури штаби від першої до останньої кліті прокатного стана, обчислити температуру катанки після її охолодження в гартувальному пристрої. Все це дає змогу обґрунтовано коригувати технологію на окремих ділянках ливарно-прокатного агрегату й удосконалювати алгоритми управління технологічними параметрами та механізмами.

Ключові слова: ливарно-прокатний агрегат, прогнозування температури металу, алюмінієва катанка, графік, математична модель

*Вступ.* Під час виробництва алюмінієвої катанки методом безперервного лиття та прокатки процеси кристалізації металу в ливарному колесі і пластичної деформації зливка в прокатному стані відбуваються за певних теплових режимів, які забезпечують одержання готового прокату із заданою якістю [1; 2]. Параметрами, що характеризують зазначені процеси на діючих ливарно-прокатних агрегатах (ЛПА), є температура заготовки на виході з кристалізатора та температура катанки після прокатного стана. Для підтримки таких величин на заданих значеннях здійснюють примусове охолодження рідиною кристалізатора та валків і штаби в клітях прокатного стана. При цьому початкова структура заготовки формується в процесі твердіння зливка, а металева зернистість і механічні властивості катанки – під час її охолодження та деформування у прокатному стані [2–4]. У зв'язку з цим за необхідності вдосконалення виробництва алюмінієвої катанки або алгоритмів управління технологічними процесами велике значення має прогнозування температури металу на всій технологічній лінії ЛПА. Проте можливість виконання таких досліджень ускладнюється через відсутність математичної моделі.

*Постановка завдання.* Розробка методики побудови температурного графіка в технологічній лінії виробництва алюмінієвої катанки ЛПА на підставі результатів аналізу літературних джерел, присвячених математичному моделюванню подібних процесів.

*Засоби дослідження.* Розрахунок температури уздовж лінії виробництва алюмінієвій катанки здійснювали за допомогою наступних алгоритмів:

- змінювання температури зливка у процесі охолодження кристалізатора водою;
- повітряного охолодження заготовки на шляху від кристалізатора до прокатного стану та катанки під час її укладання у бунт;
- змінювання температури штаби протягом гарячої прокатки;
- зменшення температури штаби в процесі примусового охолодження емульсією у міжкільтовому просторі та катанки у гартувальному пристрої.

Прогнозну формулу змінювання температури розплаву в процесі охолодження у ливарному колесі було отримано за допомогою теплового балансу кристалізатора [5]. Відповідно до розрахунків його статей сумарна кількість теплоти, яку втрачають на нагрівання виливниці, сталевій стрічки, що охоплює мідну виливницю, сталевих дисків ливарного колеса, а також до довкілля та з охолодною водою, складає 347106 Вт [5]. Якщо використовувати наведені значення втрат у рівнянні [6]:

$$Q_{втр} = [C_{роз} \cdot (T_{роз} - T_{пл}) + L + C_{заг} \cdot (T_{пл} - T_{заг_n})] \cdot P_{лм}, \quad (1)$$

де  $C_{роз}$ ,  $C_{заг}$  – теплоємність технічного алюмінію за температурами 973 К та 723 К Дж/(кг·К), відповідно,  $C_{роз} = 1263$  Дж/(кг·К),  $C_{заг} = 1098$  Дж/(кг·К);  $T_{роз}$  – температура алюмінієвого розплаву, К,  $T_{роз} = 973$  К;  $T_{пл}$  – температура плавлення технічного алюмінію, К,  $T_{пл} = 971$  К;  $L$  – теплота твердіння алюмінієвого розплаву,  $L = 362,3$  Дж/кг;  $T_{заг_n}$  – температура заготовки на виході з ливарної машини,  $P_{лм}$  – продуктивність ливарної машини, кг/с,  $P_{лм} = 1,24$  кг/с, – та розв'язати його відносно параметра  $T_{заг_n}$ , то можна отримати розрахункову температуру заготовки на виході з ливарного колеса:

$$T_{заг_n} = \frac{C_{роз} \cdot T_{роз} - C_{роз} \cdot T_{пл} + L + C_{заг} \cdot T_{пл} - Q_{втр} / P_{лм}}{C_{заг}}. \quad (2)$$

Повітряне охолодження заготовки, на шляху від кристалізатора до прокатного стану, а також катанки в процесі укладання її у бунт. можна обчислити, визначивши променисте та конвективне передавання теплоти до навколишнього середовища. Відповідно до закону Ньютона [7] питомий тепловий потік дорівнює:

$$q = \alpha_{\Sigma} \cdot (T_n - T_{нов}), \text{ Вт/м}^2 \quad (3)$$

де  $\alpha_{\Sigma} = \alpha_{кон} + \alpha_{вип}$  – сумарний коефіцієнт тепловіддавання конвекцією ( $\alpha_{кон}$ ) та випромінюванням ( $\alpha_{вип}$ ), Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $T_n$  – початкова температура охолоджувальної ділянки, К;  $T_{нов}$  – температура навколишнього середовища (повітря), К.

Коефіцієнт теплопередавання випромінюванням визначають за допомогою закону Стефана-Больцмана [8], а коефіцієнт теплопередавання конвекцією обчислюють з використанням критеріїв Нуссельта Nu та Рейнольдса Re [9].

Тоді температуру заготовки (катанки) наприкінці повітряного охолодження можна визначити за формулою [11]:

$$T_k = \left[ T_n \cdot C_0 - \frac{q \cdot k \cdot \Delta\tau}{D \cdot \rho_{ал}} \right] \cdot \frac{1}{C_1}, \quad (4)$$

де  $T_n$ ,  $T_k$  – початкова та кінцева температура заготовки (катанки) на ділянці повітряного охолодження, К;  $\Delta\tau$  – час руху заготовки (катанки) на ділянці повітряного охолодження, с;  $C_0$ ,  $C_1$  – теплоємність технічного алюмінію у твердому стані за температурами  $T_n$  і  $T_k$ , відповідно, Дж/(кг·К);  $C_0 = C_1 = 1098$  Дж/(кг·К);  $k$  – коефіцієнт матеріального навантаження для циліндра;  $k = 2$ ;  $\rho_{ал}$  – щільність технічного алюмінію, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_{ал} = 2727$  кг/м<sup>3</sup>.

Протягом гарячої прокатки температура металу змінюється внаслідок теплового випромінювання, конвективного теплообміну до навколишнього середовища,

теплопровідності (валкам), за дією теплоти, що виділяється в процесі пластичної деформації, а також примусового охолодження емульсією [12]. Оскільки температура заготовки під час гарячої прокатки суттєво впливає на опір деформації, пластичність металу, його структуру та механічні властивості [11], то виникає необхідність управління нею. Тому дослідження температурного режиму прокатки виконано без урахування останньої складової теплового балансу, або на підставі отриманих результатів визначитися з алгоритмом примусового охолодження штаби рідиною. Дослідження виконано за допомогою формули, яку отримано внаслідок розв'язання рівняння теплового балансу та використовують для розрахунків змінювання температури алюмінієвої штаби під час прокатки на реверсивному стані [13]:

$$\Delta T_i = F(T_{i-1}) \cdot \frac{2\tau_i}{h_i} + 56f(5,23\delta \cdot \tau_i) \cdot (T_{i-1} - T_p) \cdot \frac{(R \cdot \Delta h)^{0,5}}{h_i \cdot \omega_i \cdot R} - 4,7 \ln \lambda_i \cdot \frac{K_i}{10}, \quad (5)$$

де  $\Delta T_i$  – змінювання температури штаби між клітями, К;  $\Delta T_i = T_i - T_{i-1}$ ,  $T_p$ ,  $T_{i-1}$  – температура металу перед і після прокатки у  $i$ -тій кліті, К;  $F(T_{i-1})$  – функція, яку визначають з відповідного графіка;  $f(5,23\delta\tau_i)$  – функція Іванцова, що знаходять зі спеціальної таблиці;  $\tau_i$  – час проходження штаби між сусідніми клітями, с;  $h_i$  – товщина штаби після прокатки, мм;  $\delta$  – час контакту штаби з валками, с;  $\delta_\tau = (R \cdot \Delta h)^{0,5} / (\omega_i \cdot R)$ ;  $T_p$  – середня розрахована температура навколишнього середовища, К;  $R$  – радіус валків, мм;  $\Delta h$  – абсолютне обтиснення, мм;  $\omega_c$  – кутова швидкість валків,  $c^{-1}$ ;  $K_i$  – середній опір деформації, МПа;  $\lambda$  – коефіцієнт витяжки.

Прокатка заготовки відбувається у калібрах, тому розрахунок її базових параметрів, під час проходження клітей прокатного стану, виконували методом зведеної штаби, де площа поперечного перетину та ширина співпадають з такими самими параметрами заготовки [14]. Середній опір деформації технічного алюмінію визначали за методикою Хензеля-Шпіттеля [15].

Для дослідження змінювання температури штаби у міжклітьовому просторі прокатного стану та катанки у гартувальному пристрої, де примусове охолодження відбувається емульсією, використовували формулу, яку виведено з рівняння теплового балансу, за яким кількість теплоти, що втрачається металом, дорівнює кількості теплоти, котру поглинає вода [11; 16]:

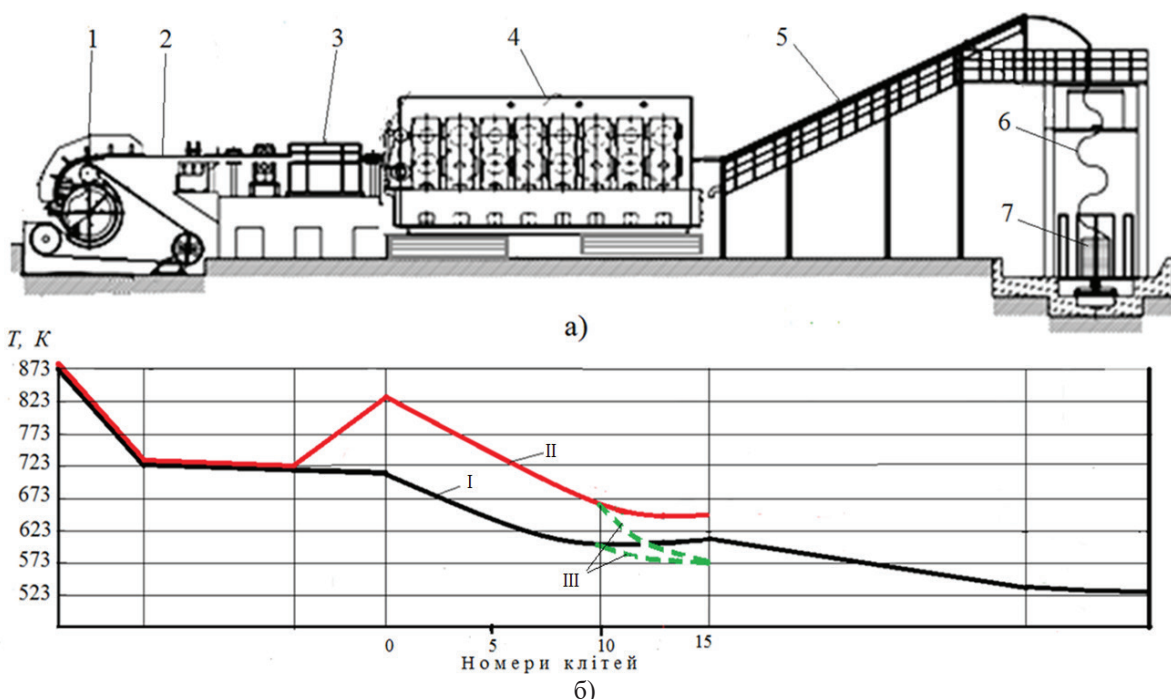
$$T_k = T_n - \frac{C_w \cdot w \cdot k \cdot (T_{вк} - T_{вн})}{3,6 F \cdot V \cdot \rho_{ал} \cdot C_{ал}}, \quad (6)$$

де  $T_n$ ,  $T_k$  – початкова та кінцева температури охолоджувальної ділянки катанки, К;  $C_w$  – теплоємність води за температури 303 К, Дж/кг;  $w$  – витрата охолодної води,  $m^3/c$ ;  $k$  – коефіцієнт ефективності охолодження, пов'язаний з втратами води  $k = 0,75 \dots 0,80$ ;  $T_{вн}$ ,  $T_{вк}$  – початкова та кінцева температура охолоджувальної води, К;  $V$  – швидкість руху катанки на дослідженій ділянці, м/с;  $C_{ал}$  – теплоємність технічного алюмінію за температури  $T_n$ , Дж/кг.

*Результати досліджень.* Результати розрахунків прогнозованої температури металу уздовж технологічної лінії ливарно-прокатного агрегату наведено на рис. 1, б, з якого видно, що розплав технічного алюмінію за температури 873 К охолоджується у кристалізаторі до 723 К крива (а). Далі, на шляху до прокатного стану температура заготовки за дією природного повітряного охолодження знижується на 2 градуси.

В прокатному стані втрата теплоти заготовкою суттєво збільшується та її температура на шляху до 11-ої кліті зменшується за законом експоненти з 721 К до 595 К. Такий характер змінювання температури пояснюється тим, що на початковій стадії прокатки загальні втрати теплоти штабою суттєво перевищують кількість теплоти, що виділя-

ється металом під час його деформування. При цьому більше 90% втрат теплоти відбувається за рахунок тепловіддавання валкам стана. За ходом прокатки втрата теплоти штабою зменшується внаслідок зменшення її контактної поверхні та збільшення швидкості руху, а прихід теплоти від зминання у валках збільшується, оскільки зниження температури металу потребує більших зусиль під час його деформування.



1 – ливарне колесо (кристалізатор); 2 – заготовка; 3 – індукційний нагрівач;  
 4 – прокатний стан; 5 – пристрій для охолодження; 6 – катанка; 7 – моталка кошикового типу;  
 I – за температури заготовки 723 К; II – за температури заготовки 833 К;  
 III – під час охолодження штаби після 10-ої кліти прокатного стану  
 Рисунок 1 – Технологічна лінія безперервного лиття та прокатки алюмінієвої катанки (а)  
 а температурні режими ливарно-прокатного агрегату (б)

Після 11-ої кліти кількість теплоти, що виділяється у процесі пластичної деформації штаби, починає перевищувати втрати і температура катанки збільшується до 604 К на виході з прокатного стану. У гартувальному пристрої її температура, за рахунок примусового охолодження емульсією, знову починає зменшуватися та на виході становить 531 К. Під час укладання катанки у бунт відбувається додаткове охолодження її у навколишньому середовищі до температури 530 К. Похибка прогнозу температури заготовки на виході з ливарного колеса складає 1,7%, а перед прокатним станом 0,8%. Розрахункова температура катанки на виході з прокатного стану відрізняється від фактичної на 3%, а після гартувального пристрою розбіжність складає 1,3%. Модельна температура катанки у кінці технологічної лінії майже співпадає з фактичною.

Як видно з термограми, штаба у прокатному стані швидко охолоджується до температури 595 К навіть без використання емульсії. З урахуванням примусового охолодження валків і штаби рідиною, яке обов'язково відбувається на діючих ЛПА, температура штаби ще більше знизиться та для управління тепловим режимом не залишиться достатнього температурного діапазону, оскільки за технологією температура штаби на виході з прокатного стану має бути в межах 573 К. Окрім того, прокатка в умовах занижених температур є менш економічною, оскільки потребує більших енергетичних витрат під час деформування металу [17].

У зв'язку з цим виконано дослідження температурного режиму в прокатному стані за підвищеною початковою температурою заготовки 833 К, яку можна забезпечити за допомогою індукційного нагрівача, рис. 1, б, крива *b*. Як видно з термограми характер змінювання температури є таким самим, як у випадку *a*, але зниження температури закінчується у 13 кліті, де вона має значення 647 К і до кінця прокатування залишається майже на цьому рівні.

Таким чином, прокатка штаби за більш високої початкової температури заготовки забезпечує економію енергоресурсів під час деформування металу в валках, проте висока температура в останніх клітках, біля 650 К, не сприяє одержанню штабою структури з дрібним металевим озерненням, а отже і необхідного ліміту міцності катанки – одного з важливіших показників якості. У зв'язку з цим для забезпечення більш економічної роботи прокатного стану та одержання бажаних механічних властивостей катанки, управління температурним режимом стану потрібно виконувати з огляду на температуру штаби наприкінці прокатки, тобто управляти витратою емульсії не на весь прокатний стан, як це зазвичай відбувається, а тільки в зону охолодження після 10-ої кліті, де температура штаби практично не змінюється і додаткове зниження температури до 573 К на останніх етапах прокатки (рис. 1, б, крива *c*), створить умови для покращення її структури й одержання катанки з бажаним лімітом міцності. Проте висока швидкість прокатки у кінці стану, невелика відстань між клітками і досить значний перепад між поточною та заданою температурами, можуть ставити вимогу більш інтенсивного охолодження штаби, яке можна забезпечити, наприклад, за рахунок використання додаткової витрати води у міжклітьовому просторі [18].

*Висновки.* Таким чином, на підставі аналізу літературних джерел підібрано формули та рівняння, за допомогою яких можливе визначення прогнозної термограми технологічної лінії з виробництва алюмінієвої катанки на ливарно-прокатному агрегаті, що дає змогу дослідити вплив різноманітних теплових втрат, які відбуваються під час кристалізації металу, на температуру заготовки після ливарного колеса, відстежити та зрозуміти характер змінювання температури штаби від першої до останньої кліті прокатного стану, обчислити температуру катанки після її охолодження у гартувальному пристрої. Все це дає можливість обґрунтовано коригувати технологію на окремих ділянках ливарно-прокатного агрегату й удосконалювати алгоритми управління технологічними параметрами та механізмами.

### Бібліографічний перелік

1. Техническая документация технологической линии по производству алюминиевой катанки. «Continuous Properzi S.P.A.». 1992.
2. Rosenber Yu.A., Shokhirev N.V., Korkushko V.S. On the singular expansion method applied to the analysis of a diffractiol ineshape. Thirteenth Internatinal Congress. Internat in aluminium of crystallography. 18 August, 1984. «Acta. Crystallography», Hamburg, 1984. A 40, S 4, C 435.
3. Хэтч Дж. Е. Алюминий: свойства и физическое металловедение : справ. изд-е ; пер. с англ. Москва : Металлургия, 1989. 422 с.
4. Клейменова Ю.Ю., Ерхина В.Ф. Исследование структуры и свойств катанки из алюминиевого сплава АВЕ, полученной совмещенными методами. Сибирский федеральный университет. Красноярск, 2016. С. 91–94.
5. Ніколаєнко, А.М., Трегулова І.П., Барищенко О.М. Дослідження теплообміну у роторній ливарній машині. *Металургія : наукові праці Запорізької державної інженерної академії*. Запоріжжя : РВВ ЗДІА, 2017. Вип. 1(41). С. 64–69.
6. Черняк С.Н., Коваленко П.А., Симонов В.Н. Бесслитковая прокатка алюминиевой ленты. Москва : Металлургия, 1976. 136 с.
7. Телегин А.С., Гордон Я.М., Зобнин Б.Ф., Казяев М.Д. Теплотехнические расчеты металлургических печей. Москва : Металлургия, 1993. 368 с.



8. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи. Москва : Энергия, 1977. 344 с.
9. Юдаев Б.Н. Теплопередача. Москва : Высшая школа, 1981. 319 с.
10. Никитенко Н.И. Теория тепломассопереноса. Киев : Наукова думка, 1983. 352 с.
11. Шилов В.А., Пономарев А.А., Николаев М.С. Моделирование температурных режимов прокатки на новом мелкосортно-проволочном стане. Труды международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии» (СММТ-2011). 21-24.06.2011. СПб : Изд-во Сан-Петербургского политехнического университета, 2011. С. 70–71.
12. Никитин Г.С., Восканьянц А.А., Крюков К.А. Расчет энергосиловых параметров при горячей прокатке в непрерывной группе сортового стана: метод. указания. Москва : Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2010. 28 с.
13. Сидельников С.Б., Константинов И.Л., Ворошилов Д.С. Технология прокатки : учебник. 3-е изд., доп. и перераб. Красноярск : Сибирский федеральный университет, 2016. 180 с.
14. Загиров Н.Н., Константинов И.Л., Иванов Е.В. Основы расчетов процессов получения длинномерных металлоизделий методами обработки металлов давлением : учеб. пособие. Красноярск : Сибирский федеральный университет, 2011. 312 с.
15. Остапенко А.Л., Курдюкова Л.А. Сопротивление деформации алюминия, меди и их сплавов. *Производство проката*. 2011. № 1. С. 10–24.
16. Яловой Н.И., Тылкин М.А., Полухин П.И., Васильев Д.И. Тепловые процессы при обработке металлов давлением. Москва : Высшая школа, 1973. 631 с.
17. Жучков С.М., Кулаков Л.В., Лохматов А.П. Исследование влияния технологических факторов на температурный режим прокатки на непрерывном мелкосортном стане. Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии : сб. науч. тр. ИЧМ. Киев : Наукова думка. 2001. Вып. 4. С. 121–127.
18. Генкин А.Л., Куделин Р.А., Шаталов Р.Л. Алгоритм и система управления показателями качества полосы при горячей прокатке с межклетевым охлаждением раската. *Производство проката*. 2007. № 9. С. 30–36.

### References

1. Tekhnicheskaya dokumentatsiya tekhnologicheskoy linii po proizvodstvu alyulinievoy katanki. «Continuous Properzi S.P.A.». 1992.
2. Rosenber Yu.A., Shokhirev N.V., Korkushko V.S. On the singular expansion method applied to the analysis of a diffraction in shape. Thirteenth International Congress. International in aluminium of crystallography. 18 August, 1984. «Acta. Crystallography», Hamburg, 1984. A. 40, S 4, C 435.
3. Khetch, Dzh. E. Aluminium: svoystva i fizicheskoe metallovedenie : spravochnik. Izd-e; per. s ang. Moskva : Metallurgiya, 1989. 422 s.
4. Klejmeneva Yu.Yu., Erkhina V.F. Issledovanie struktury i svoystv katanki iz alyuminievogo splava AVE, Poluchennoy sovmeshchennymi metodami. Sibirskiy federal'nyy universitet. Krasnoyarsk, 2016. S. 91–94.
5. Nikolaenko, A.N., Tregulova I.P., Barishenko O.N. Doslidzhennya teploobminu u rotorniy lyvarniy mashini. *Metallurgiya : nauk praci Zaporiz'koj dezhavnoj inzhenernoj akademii*. Zaporizhzhya : RVV ZDIA, 2017. Iss. 1(41). S. 64–69.
6. Chernyak S.N., Kovalenko P.A., Simonov V.N. Besslitkovaya prokatka alyuminievoy lenty. Moskva : Metallurgiya, 1976. 136 s.
7. Telegin A.S., Gordon Ya.M., Zobnin B.F., Kazyaev M.D. Teplotekhnicheskie raschety metallurgicheskikh pechey. Moskva : Metallurgiya, 1993. 368 s.
8. Mikheev M.A., Mikheeva I.M. Osnovy teploperedachi. Moskva : Energiya, 1977. 344 s.
9. Yudaev B.N. Teploperedacha. Moskva : Vysshaya shkola, 1981. 319 s.
10. Nikitenko N.I. Teoriya teplomassoperenosa. Kiev : Naukova dumka, 1983. 352 s.
11. Shilov V.A., Ponomarev A.A., Nikolaev M.S. Modelirovanie temperaturnykh rezhimov prokatki na novom melkosortno-prokatnom stane. Trudy mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii «Sovremennye metallucheskije materially i tekhnologii» (SMMT-2011). 21-24.06.2011. SPb : Izd-vo San-Petrburgskogo politekhnicheskogo universiteta, 2011. S. 70–71.
12. Nikitin G.S., Voskan'yanc A.A., Kryukov K.A. Raschet energosilovykh parametrov pri goryachey prokatke v nepreryvnoy gruppe sortovogo stana: metod. ukazaniya. Moskva : Izd-vo MGTU im. N.E. Bauman, 2010. 28 s.
13. Sidel'nikov S.B., Konstantinov I.L., Voroshilov D.S. Tekhnologiya prokatki : uchebник. 3-e izd., dop. i pererab. Krasnoyarsk : Sibirskiy Federal'nyy Universitet, 2016. 180 s.

14. Zagirov N.N., Konstantinov I.L., Ivanov E.B. Osnovy raschetov processov polucheniya dlinomernykh metalloizdeliy metodami obrabotki metallov davleniem. ucheb. posobie. Krasnoyarsk : Sibirskiy Federal'nyy Universitet, 2011. 312 s.

15. Ostapenko A.L., Kurdyukova L.A. Sopotivlenie deformacii alyuminiya, medi i ikh splavov. *Proizvodstvo prokata*. 2011. No 1. S. 10–24.

16. Yalovoy N.I., Tylkin M.A., Polukhin P.I., Vasil'ev D.I. Teplovye processy pri obrabotke metallov davleniem. Moskva : Vysshaya shkola, 1973. 631 s.

17. Zhuchkov S.M., Kulakov L.V., Lokhmatov A.P. Issledovanie bliyaniya tekhnologicheskikh faktorov na temperaturnyy rezhim prokatki na nepreryvnom melkosortnom stane. *Naukova dumka*, 2001. Iss. 4. S. 121–127.

18. Genkin A.L., Kudelin R.A., Shatalov R.L. Algoritm i sistema upravleniya pokazatelyami kachestva polosy pri goryachey prokatke s mezhklet'evym okhlazhdeniem raskata. *Proizvodstvo prokata*. 2007. No 9. S. 30–36.

**Nikolaenko Anatoliy**, professor, candidate of technical sciences, Zaporozhe national university. ORCID: 0000-0002-2588-6907

### PREDICTION OF METAL TEMPERATURE IN PRODUCTION ALUMINIUM WIRE ROD

A method is proposed for calculating the temperature schedule in the technological line of a casting and rolling unit (LPA) for the production of aluminum wire rod. The technique was created on the basis of an analysis of literary sources devoted to the mathematical modeling of similar processes. Temperature prediction is carried out using formulas and equations existing in the literature, which are used to calculate: the change in the temperature of the ingot in the process of cooling the mold with water; air cooling of the billet on the way from the mold to the rolling mill and wire rod when laying it in a coil; change in strip temperature during hot rolling; decrease in the temperature of the strip during forced cooling by emulsion in the rolling mill and wire rod in the quenching device. The error in predicting the temperature of the billet at the exit from the casting wheel is 1.7%, and in front of the rolling mill 0.8%. The calculated temperature of the wire rod at the exit from the rolling mill differs from the actual one by 3%, and after the quenching device the discrepancy is 1.3%. The simulated wire rod temperature at the end of the production line almost coincides with the actual one. The presence of a mathematical model of the thermogram of an aluminum ingot makes it possible to study the effect of various heat losses occurring during metal crystallization on the temperature of the workpiece after the casting wheel, see and understand the nature of the change in the temperature of the strip from the first to the last stand of the rolling mill, calculate the temperature of the wire rod after its cooling in the quenching device. All this makes it possible to reasonably correct the technology in individual sections of the casting and rolling unit and improve the control algorithms for technological parameters and mechanisms.

Keywords: casting and rolling unit, temperature prediction, aluminum wire rod, graph, mathematical model

Стаття надійшла: 26.03.2021 р.

УДК 685.5.011

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2021-1-09>

**Зінченко Володимир Юрійович**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-9464-299X

**Іванов Віктор Ілліч**, старший науковий співробітник, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0001-8816-3506

**Каюков Юрій Миколайович**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0003-4311-4801

**Румянцев Володислав Ростиславович**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0003-3182-2536

## РОЗРОБКА АЛГОРИТМУ УПРАВЛІННЯ ТЕПЛОВОЮ РОБОТОЮ ТЕРМІЧНИХ ПЕЧЕЙ КАМЕРНОГО ТИПУ

Під час використання локальних систем автоматичного регулювання температури та надлишкового тиску нагрівального середовища у робочому об'ємі полуменевої термічної печі камерного типу налагоди, як правило, вибирають незалежно одна від одної без урахування їх взаємозв'язку. В той же час за управлінням витратою палива та повітря змінюється не лише температура, але і тиск нагрівального середовища у робочому об'ємі печі, що, в свою чергу, супроводжується змінюванням газообміну з довкіллям та значно впливає на температуру в робочому об'ємі. Все це призводить до суттєвої перевитрати газоподібного палива, та, як наслідок, підвищення вартості термічної обробки металу. За використанням схеми опалювання з постійним об'ємом продуктів горіння у печах такого типу управління їх тепловою потужністю зводиться до комбінування різних компонентів газоподібного палива за умови забезпечення заданої температури нагрівального середовища у робочому об'ємі. За принципом динамічного програмування Беллмана оптимізацію управління за цикл термічної обробки металу забезпечують шляхом вибирання для кожного періоду квантування оптимального за вартістю складу вживаного палива. Поточна вартість палива є лінійною функцією середніх витрат його окремих компонентів у періоди квантування. Тому знаходження його мінімального значення для кожного дискретного моменту часу подавали як розв'язання задачі лінійного програмування. Розроблено алгоритм визначення раціональних значень витрат окремих компонентів газоподібного палива, а також витрати надлишкового повітря, котрі використовують як управляльні дії для автоматичних систем регулювання температури та надлишкового тиску нагрівального середовища у робочому об'ємі печей. Запропоновано функціональну схему автоматичної системи управління, реалізація якої дозволяє не лише оптимізувати технологію опалювання за вартістю окремих компонентів палива, але і шляхом самонастроювання забезпечити автономність управління температурою та надлишковим тиском нагрівального середовища у робочому об'ємі печей. Під час управління за режимом реального часу з оптимізацією щодо вартості окремих компонентів палива виконується самонастроювання системи управління.

Ключові слова: термічна піч камерного типу, робочий об'єм, нагрівальне середовище, температура, компоненти палива, надлишкове повітря, алгоритм управління, система оптимізації управління, функціональна схема

*Вступ.* Теплова робота полуменевих термічних печей камерного типу як об'єкту управління визначається рівнем температури та надлишкового тиску нагрівального середовища в її робочій камері. Задані значення зазначених параметрів забезпечують шляхом автоматичного регулювання з використанням локальних систем. Структуру та налагоди таких систем, як правило, вибирають незалежно одна від одної без урахування їх взаємозв'язку. В той же час за управлінням витратами палива та повітря змінюється не лише температура,

але і тиск у робочій камері печі, що, в свою чергу, супроводжується змінюванням газообміну з довкіллям і суттєво впливає на температуру в її робочій камері. Як наслідок, підвищується витрата палива, а також зростає вартість термічної обробки металу.

*Постановка завдання.* Завданням є зниження витрат на термічну обробку металу в печах камерного типу шляхом скорочення споживання паливних енергетичних ресурсів і підвищення якості управління тепловою роботою печей.

*Головна частина досліджень.* Регулювання температури та надлишкового тиску нагрівального середовища у робочій камері полуменевої термічної печі здійснюють безперервно протягом 20...40 год., що технологічно необхідно для реалізації заданого температурно-часового режиму обробки металу [1].

Відомо, що для печей камерного типу найбільш раціональною є схема опалювання з постійним об'ємом продуктів горіння [2]. У такому разі управління тепловою потужністю печі зводиться до комбінування різних компонентів газоподібного палива за умови забезпечення заданої температури у робочому об'ємі печі. Хоча процес комбінування компонентів палива є безперервним за часом, проте оптимізацію подібного управління доцільно виконувати з використанням багатокрокової дискретної моделі [3], що одержують шляхом квантування за часом, і вибиранням допустимих оптимальних управляльних дій на кожному кроці. Під час вибирання періоду квантування виходять з можливості оцінки змінювання температури та надлишкового тиску нагрівального середовища в робочій камері печі як регулювальних величин з технологічно допустимою точністю, а також витрат палива та повітря як регулювальних дій за їх середнім значенням у період квантування. Відомо, що для камерних печей залежно від їх теплової потужності та продуктивності період квантування складає 5...20 хв.

За розв'язанням задачі оптимізації регулювання двох параметрів (температури та надлишкового тиску нагрівального середовища) потрібною є наявність не менше двох управляльних дій. У зв'язку з цим технологію опалювання термічних печей камерного типу розглядають із застосуванням роздільного подавання декількох видів (компонентів) палива та наступного комбінування їх у процесі спалювання [4].

Використовуючи принцип динамічного програмування Беллмана [5], оптимізацію управління за цикл термічної обробки металу можна забезпечити шляхом вибирання для кожного періоду квантування оптимального за вартістю складу вживаного палива:

$$S_0[m] = \min \left\{ \Delta\tau \sum_{k=1}^n C_k \cdot \bar{B}_{T_k}[m] + S_0[m-1] \right\}, \quad (1)$$

де  $S_0[m]$  – загальна вартість опалювання за  $m$  періодів квантування;  $m$  – номер періоду квантування;  $\Delta\tau$  – період квантування за часом;  $n$  – кількість компонентів палива під час комбінування його складу;  $C_k$  – вартість  $k$ -го компонента палива;  $\bar{B}_{T_k}[m]$  – середня витрата  $k$ -го компонента палива за  $m$ -й період квантування;  $S_0[m-1]$  – загальна вартість опалювання за  $(m-1)$ -й період квантування.

Поточна вартість  $S_0[m-1]$  палива є лінійною функцією середніх значень витрати його окремих компонентів  $\bar{B}_{T_k}[m]$  за  $m$  періодів квантування. Знаходження його мінімального значення для кожного дискретного моменту часу можна подати як розв'язання задачі лінійного програмування [6,7].

Так, під час опалювання печі сумішшю різних компонентів палива його поточну вартість за період квантування визначають таким чином:

$$S_T[m] = C_1 \cdot B_{T_1}[m] + C_2 \cdot B_{T_2}[m] + \dots + C_n \cdot B_{T_n}[m], \quad (2)$$

де  $B_{T_1}[m]$ ,  $B_{T_2}[m]$ , ...,  $B_{T_n}[m]$  – середня витрата окремих компонентів палива;  $C_1$ ,  $C_2$ , ...,  $C_n$  – ринкова вартість окремих відповідних компонентів.

Для загального випадку систему рівнянь-обмежень можна записати як

$$\sum_{k=1}^n [Q_n^p]_k \cdot B_{T_k} [m] + \alpha_n \cdot L_n [m] = q^i [m]; \quad (3)$$

$$\sum_{k=1}^n V_{0,k} \cdot B_{T_k} [m] + L_n [m] = V^p [m]; \quad (4)$$

$$\sum_{k=1}^n B_{T_k} [m] \leq B_T^{\max}; \quad (5)$$

$$\sum_{k=1}^n L_{0,k} \cdot B_{T_k} [m] + L_n [m] \leq L_n^{\max}, \quad (6)$$

де  $[Q_n^p]_k$ ,  $V_{0,k}$  – теплота згоряння  $k$ -го компонента палива та питомий обсяг продуктів горіння, що одержують під час його спалювання відповідно;  $\alpha_n$ ,  $L_n [m]$  – питома ентальпія та витрата надлишкового повітря відповідно;  $B_T^{\max}$ ,  $L_n^{\max}$  – максимальна продуктивність пальникових пристроїв і пічного вентилятора відповідно;  $q^i [m]$ ,  $V^p [m]$  – теплове навантаження та витрата продуктів горіння, що встановлюють регулятори температури та надлишкового тиску в робочій камері печі відповідно.

За такої постановки задача має вирішення у разі спільності системи рівнянь (3)-(6), коли згідно з теоремою Кронекера-Конелли ранг  $z$  основної матриці та розширеної матриці системи співпадають. Розв'язання подібних завдань зазвичай виконують симплекс-методом [8].

У термічних печах камерного типу, як правило, використовують газоподібне паливо, яке складається з високо- та низькокалорійних компонентів, що спалюють з коефіцієнтом витрати повітря  $\alpha$ , значення якого в період витримки нерідко перевищує 1,2...1,5 [9].

У зв'язку з тим, що умова спільності рівнянь (3)-(6) виконується для компонентів палива з суттєво різною теплотою згоряння та хімічною природою розглядали комбінування зазначених компонентів палива, а також надлишкового повітря  $L_n$ .

Для такого випадку система рівнянь-обмежень набуває наступного вигляду:

$$[Q_n^p]^g \cdot B_T^g [m] + [Q_n^p]^h \cdot B_T^h [m] + \alpha_n \cdot L_n [m] = q^i [m]; \quad (7)$$

$$V_0^g \cdot B_T^g [m] + V_0^h \cdot B_T^h [m] + L_n [m] = V^p [m]. \quad (8)$$

Мінімум функції вартості  $S [m]_{\min}$  можна записати як

$$S [m]_{\min} = \Delta\tau \cdot C_T^g \cdot B_T^g [m] + \Delta\tau \cdot C_T^h \cdot B_T^h [m], \quad (9)$$

де  $B_T^g [m]$ ,  $B_T^h [m]$  – витрата високо- та низькокалорійного компонентів палива у період часу  $m$  відповідно;  $[Q_n^p]^g$ ,  $C_T^g$ ,  $[Q_n^p]^h$ ,  $C_T^h$  – теплота згоряння та вартість високо- та низькокалорійного компонентів палива відповідно.

Якщо  $q^i [m] \geq [Q_n^p]^h \cdot B_{T_{\max}}^h [m]$ , де  $B_{T_{\max}}^h [m]$  – максимально можлива витрата низькокалорійного компонента палива, що задовольняє умові (5), то оптимальне розв'язання буде за  $L_g [m] = 0$ .

У разі недостачі теплової енергії у робочому об'ємі термічній печі виконують заміну низькокалорійного компонента палива на еквівалентну за обсягом продуктів горіння кількість його висококалорійного компонента.

Тоді значення параметрів  $B_T^h [m]$  і  $B_T^g [m]$  визначають за наступними формулами:

$$B_T^h [m] = \frac{[Q_n^p]^g \cdot V_0 [m] - q^i [m] \cdot V_0^g [m]}{[Q_n^p]^g \cdot V_0^h [m] - [Q_n^p]^h \cdot V_0^g [m]}, \quad (10)$$

$$B_T^e [m] = \frac{q^i [m] \cdot V_0^h [m] - [Q_n^p]^h \cdot V_0 [m]}{[Q_n^p]^e \cdot V_0^h [m] - [Q_n^p]^h \cdot V_0^e [m]} \quad (11)$$

За наявності у печі надлишкової кількості теплоти її знижують шляхом розбавлення низькокалорійного компонента палива еквівалентною за обсягом продуктів горіння кількістю надлишкового повітря.

Для цього разу значення  $B_T^h [m]$  и  $L_n [m]$  обчислюють з використанням співвідношень

$$B_T^h [m] = \frac{q^i [m] - V_0 [m] \cdot a_n}{[Q_n^p]^h - V_0^h \cdot a_n}; \quad (12)$$

$$L_n [m] = \frac{[Q_n^p]^h \cdot V_0 [m] - q^i [m] \cdot V_0^h [m]}{[Q_n^p]^h - V_0^h \cdot a_n} \quad (13)$$

На відміну від симплекс-методу, який припускає за результатами аналізу змінювання функції (9) перехід від одного припустимого базисного вирішення до іншого, в цьому разі є можливим спрощення процедури пошуку оптимальних значень витрат  $B_T^h [m]$ ,  $B_T^e [m]$ ,  $L_n [m]$  шляхом зіставлення значення поточної величини  $q^i [m]$  з максимальним значенням добутку  $B_{T \max}^h \cdot [Q_n^p]^h$ . Такий алгоритм легко реалізується під час використання системи оптимізації з обмеженими обчислювальними можливостями.

Автоматичне регулювання подавання компонентів газоподібного палива та надлишкового повітря виконують з використанням програми контролера, розробленої на підставі алгоритму управління (рис. 1).

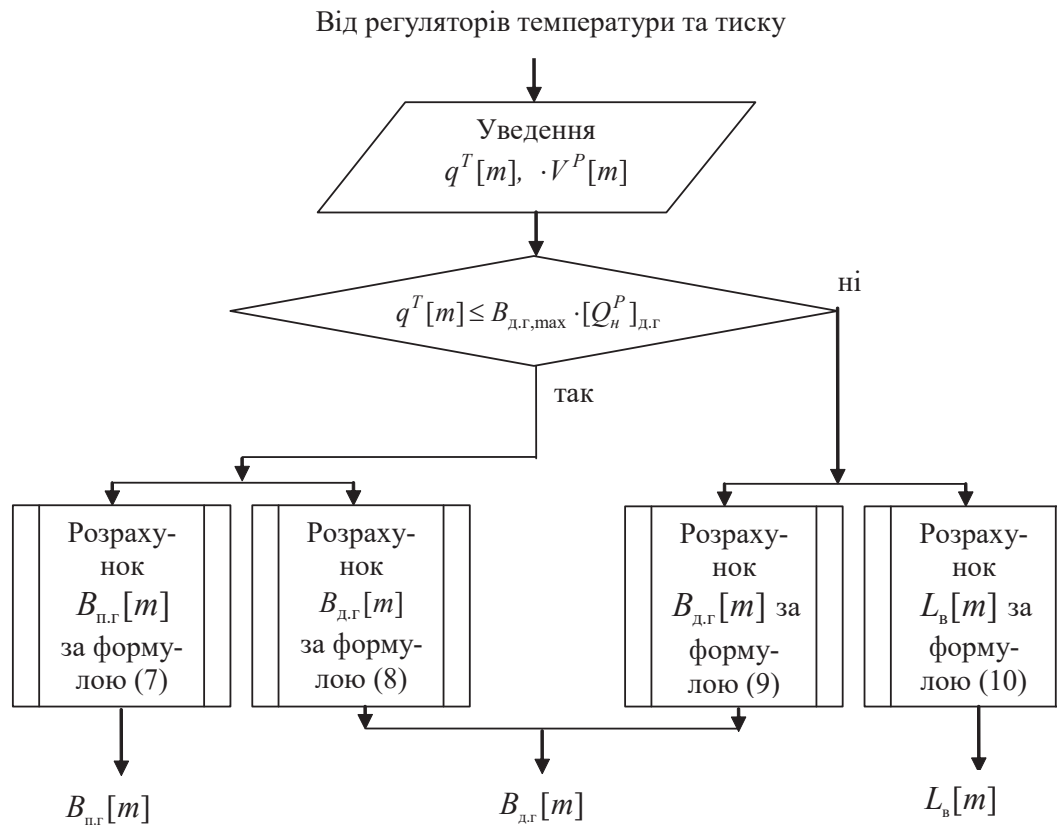


Рисунок 1 – Блок-схема обчислення оптимальних значень витрати природного та доменного газу, а також витрати надлишкового повітря

Запропонована блок-схема вміщує:

- блок уведення поточної та заданої  $T_n^{зад}(\tau)$  температури у печі для реального масштабу часу, витрати палива  $B_{n_2}$ ,  $B_{o_2}$ , а також надлишкового повітря  $L_n^{надл}$ ;
- блок перевірки досягнення поточною температурою печі  $T_n(\tau)$  заданого значення  $T_n^{зад}(\tau)$  і завершення температурно-часового режиму обробки металу  $T_n^{зад}(\tau_k)$ ;
- блок підпрограми регулятора температури;
- блок підпрограми змінювання витрати паливних компонентів у разі зменшення або збільшення теплової потужності печі;
- блок перевірки досягнення значень граничних витрат  $B_{n_2}$ ,  $B_{o_2}$  та змінювання витрати відповідних паливних компонентів.

На рис. 2 наведено функціональну схему системи автоматичної оптимізації регулювання температури та надлишкового тиску нагрівального середовища в робочому об'ємі термічної печі камерного типу. У схемі прийнято такі позначення:  $P_n^{зад}(\tau)$ ,  $T_n^{зад}(\tau)$ ,  $P_n(\tau)$ ,  $T_n(\tau)$  – задані згідно з технологічними інструкціями термічної обробки металу та поточні значення надлишкового тиску й температури нагрівального середовища в печі як функції часу;  $B_T^{БК}(\tau)_{зад}$ ,  $B_T^{БК}(\tau)$ ,  $B_T^{БК}(\tau)_{зад}$ ,  $B_T^{БК}(\tau)$ ,  $L_n(\tau)_{зад}$ ,  $L_n(\tau)$  – відповідно задані та поточні значення витрати паливних компонентів і надлишкового повітря, що подають у пальникові пристрої.

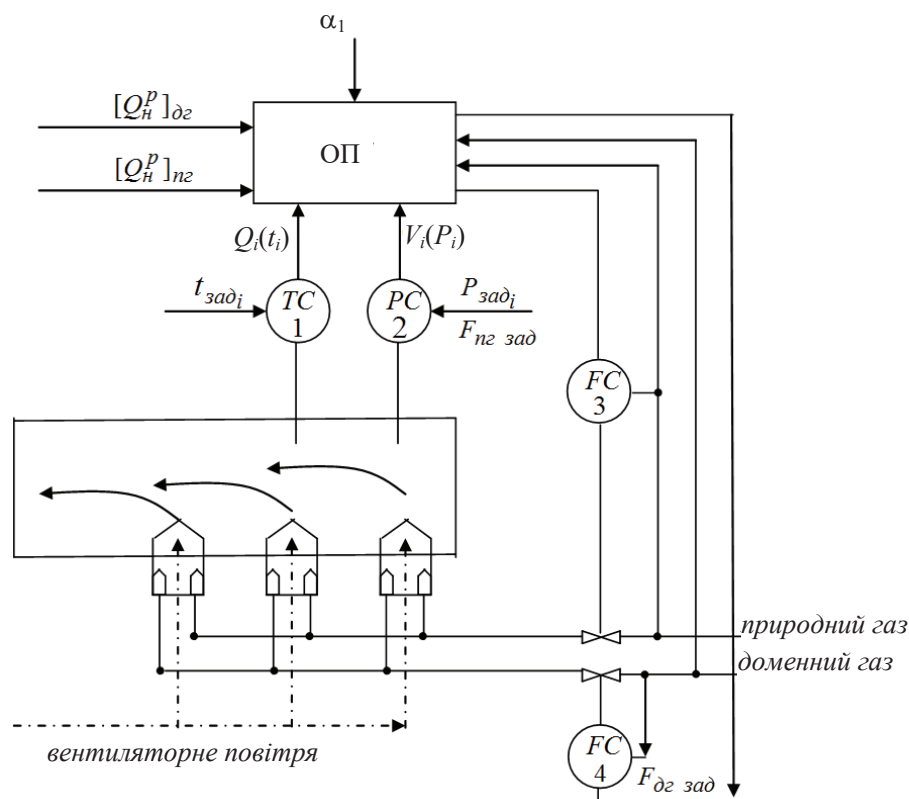


Рисунок 2 – Схема реалізації управління режимом опалювання термічної печі з використанням природного та доменного газів, а також надлишкового повітря за їх роздільного подавання

На рис. 2 наведено функціональну схему системи автоматичної оптимізації регулювання температури та надлишкового тиску нагрівального середовища в робочому об'ємі термічної печі камерного типу. У схемі прийнято такі позначення:  $P_n^{зад}(\tau)$ ,  $T_n^{зад}(\tau)$ ,  $P_n(\tau)$ ,  $T_n(\tau)$  – задані згідно з технологічними інструкціями термічної обробки металу

та поточні значення надлишкового тиску і температури нагрівального середовища у печі як функції часу;  $B_T^{BK}(\tau)_{зад}$ ,  $B_T^{BK}(\tau)$ ,  $B_T^{HK}(\tau)_{зад}$ ,  $B_T^{HK}(\tau)$ ,  $L_n(\tau)_{зад}$ ,  $L_n(\tau)$  – відповідно задані та поточні значення витрати паливних компонентів і надлишкового повітря, що подають у пальникові пристрої.

Застосування одних і тих же дій, значення яких обчислюють з використанням рівнянь (3)-(6), під час управління температурою та надлишковим тиском нагрівального середовища в робочій камері термічної печі зумовлює незалежність функцій  $T_n(\tau)$  і  $P_n(\tau)$  одна від одної, що забезпечує автономність управління зазначеними параметрами у разі змінювання  $T_n^{зад}(\tau)$  і  $P_n^{зад}(\tau)$ . Під час управління процесом за режимом реального часу з оптимізацією за вартістю окремих компонентів палива виконується самонастроювання системи [10].

**Висновки.** Запропоновано алгоритм для визначення раціональних значень управ­ляльних дій в автоматичних системах регулювання температури та надлишкового тиску нагрівального середовища в робочому об'ємі термічних печей камерного типу, що дає змогу не тільки оптимізувати технологію опалювання за вартістю окремих компонентів палива, але і шляхом самонастроювання забезпечити автономність управління температурою та надлишковим тиском нагрівального середовища в робочій камері печей камерного типу.

### Бібліографічний перелік

1. Ревун М.П., Зинченко В.Ю., Лютий А.П. Оптимизация низкотемпературного нагрева в пламенных печах. *Теория и практика металлургии*. 2005. № 1–2(44–45). С. 60–63.
2. Декларацийний. патент України № 1614. Спосіб опалення камерних газових печей М.П. Ревун, В.Ю. Зінченко, О.П. Лютий; Заявл. 27.02.2006; опубл. 17.07.2006. Бюл. № 7.
3. Умнов А.Е. Аналитическая геометрия и линейная алгебра. 3-е изд. Москва : МФТИ, 2011. 368 с.
4. Ревун М.П., Гранковский В.И. Автоматическое управление нагревом металла. Киев : Техника, 1973. 138 с.
5. Bellman R. *Dynamic Programming*. Princeton University Press. Princeton. NJ. USA. 2010. 350 p.
6. Банди Б. Основы линейного программирования. Москва : Радио и связь, 1989. 176 с.
7. Прасолов В.В. Задачи и теоремы линейной алгебры. Москва : Наука, 1996. 304 с.
8. Хемди А. Введение в исследование операций. Москва : Вильямс, 2007. 912 с.
9. Ревун М.П., Потапов Б.Б., Ольшанский В.М., Бородулин А.В. Высокотемпературные теплотехнологические процессы и установки в металлургии. Запорожье : ЗГИА, 2002. 443 с.
10. Ревун М.П., Зинченко В.Ю., Иванов В.И., Чепрасов А.И. Управление температурой и давлением в термической печи камерного типа. Математические методы в технике и технологиях: сборник трудов научно-практ. конф. (ММТТ-27). Т. 2. Тамбов: изд. ТПУ, 2014. С. 91–95.

### References

1. Revun M.P., Zinchenko V.Yu., Lyutyu A.P. Optimizatsiya nizkotemperaturnogo nagreva v plamennykh pechakh. *Teoriya i praktika metallurgii*. 2005. No 1–2(44–45). S. 60–63.
2. Deklaratsionnyy patent Ukrainy No 1614. Sposib opalennya kamernykh gazovykh pechey. M.P. Revun, V.Yu. Zinchenko, O.P. Lyutyu; Zayavl. 27.02.2006; opubl. 17.07.2006. Byul. No 7.
3. Umnov A.E. *Analiticheskaya geometriya i lineynaya algebra*. 3-e izd. Moskva : MFTI, 2011. 368 s.
4. Revun M.P., Grankovskiy V.I. *Avtomaticheskoe upravlenie nagrevom metalla*. Kiev : Tekhnika, 1973. 138 s.
5. Bellman R. *Dynamic Programming*. Princeton University Press. Princeton. NJ. USA. 2010. 350 p.
6. Bandi B. *Osnovy lineynogo programmirovaniya*. Moskva : Radio i svyaz', 1989. 176 s.
7. Prasolov V.V. *Zadachi i teoremy lineynoy algebry*. Moskva : Nauka, 1996. 304 s.
8. Khemdi A. *Vvedenie v issledovanie operatsiy*. Moskva : Vil'yams, 2007. 912 s.



9. Revun M.P., Potapov B.B., Ol'shanskiy V.M., Borodulin A.V. Vysokotemperaturnye teplotekhnologicheskie protsessy i ustanovki v metallurgii. Zaporozhe : ZGIA, 2002. 443 s.

10. Revun M.P., Zinchenko V.Yu., Ivanov V.I., Cheprasov A.I. Upravlenie temperaturoy i davlniem v termicheskoy pechi kamernogo tipa. Matematicheskie metody v tekhnike i tekhnologiyakh: sbornik trudov nauchno-prakt. konf. (MMTT-27). T. 2. Tambov : izd. TPU, 2014. S. 91–95.

**Zinchenko Volodymyr**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporozhe national university. ORCID: 0000-0002-9464-299X

**Ivanov Viktor**, senior staff scientist, Zaporozhe national university. ORCID: 0000-0001-8816-3506

**Kayukov Yurii**, associate professor, candidate of technical science, Zaporozhe national university. ORCID: 0000-0003-4311-4801

**Rumyancev Volodyslav**, associate professor, candidate of technical science, Zaporozhe national university. ORCID: 0000-0003-3182-2536

### ENGINEERING DESIGN ALGORITHM BY THERMAL WORK FOR THERMAL FURNACES OF CHAMBER TYPE

At the use of the local systems of automatic control for temperature and sur-plus pressure of warming medium in the working volume of flaming thermal furnace of chamber type of their tuning, as a rule, choose independent of each other without the account of their intercommunication. At the same time at a controlling the expense of fuel and air not only a temperature but also pressure changes in the working chamber of furnace, that, in turn, accompanied by the change of interchange of gases with an medium and renders considerable influence on a temperature in a working chamber. All of it is accompanied by the substantial overrun of gaseous fuel, and, as a result, appreciation of value of heat treatment of metal. At the use of chart of heating with the permanent volume of foods of burning in the furnaces of such type a controlling by thermal power is taken to combining of different components of gaseous fuel on condition of providing of the set temperature in the working volume. On principle of the dynamic programming for Bellman optimization of management for the cycle of heat treatment of metal was provided by a choice for every period of quantum of optimal on a cost composition of the applied fuel. The present value of fuel serves is the linear function of middle charges of its separate components in periods of quantum and determination of its minimum value for every discrete moment of time presented as a decision of task of the linear programming. The algorithm of determination is worked out for gaseous fuel separate components charges optimal values and also expense of surplus air, used as managing influences for the automatic systems of control of temperature and surplus pressure of warming medium in the working volume of furnaces. The functional diagram of automatic control system, realization of which allows not only to optimize technology of heating on the cost of separate components of fuel, but also by self-tune to provide the noninteraction of controlling a temperature and surplus pressure of warming medium in the working chamber of furnace of chamber type is offered. In the process of management real-time with optimization on the cost of separate components of fuel the self-tune of the system is executed.

Keywords: thermal furnece of chamber type, working volume, warming medium, temperature, surplus pressure, components of fuel, surplus air, algorithm

Стаття надійшла: 31.03.2021 р.

**Башлій Сергій Вікторович**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-6134-4849

**Коваленко Віктор Леонідович**, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0001-5950-4412

**Артемчук Віктор Васильович**, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-6056-5344

**Левченко Сергій Андрійович**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0001-6477-2825

**Воденнікова Оксана Сергіївна**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0003-0496-5435

## ПІДВИЩЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕРМІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ БОКСИТІВ

Розглянуто сучасний стан та питання зниження енергетичних витрат і собівартості виготовленої продукції за рахунок вдосконалення технологій у сфері видобутку глинозему та виробництва алюмінію. Наведено можливість використання генераторного газу для опалювання трубчатих обертових печей під час випалу бокситів. Запропоновано технологію застосування генераторного газу, якого видобувають з дешевої біомаси (як основного джерела для газифікації на відміну від рідких видів палива), а також дає змогу вирішити низку суміжних питань, а саме утилізацію деревних відходів, відходів сільськогосподарського виробництва, бурого вугілля та ін. Описано фізичне моделювання процесу випалу низькоякісної алюмінійвмісної сировини у трубчатих обертових печах за її переробки способом «термохімія-Байер». Виконано аналітичні дослідження температурного режиму процесу термічної активації низькоякісного бокситу та описано фізико-хімічні перетворення матеріалу на кожній стадії експерименту. Розроблено рекомендації щодо модернізації системи опалення трубчастої обертової печі під час термічної активації бокситів. Розглянуто можливість переведення опалення печі з природного газу на альтернативне паливо – генераторний синтез-газ. Доведено економічну доцільність запропонованої модернізації.

Ключові слова: боксити, трубчаста обертова піч, система опалювання, випал, термічна активація, теоретична температура горіння, коефіцієнт дисоціації

*Вступ.* Питання зниження енергетичних витрат і собівартості виробленої продукції за рахунок вдосконалення технологій у сфері видобутку глинозему та виробництва алюмінію на сьогоднішній день набуває першочергової уваги через постійне зростання конкуренції закордонних виробників. Енергетичне споживання вітчизняних заводів у сім разів вище ніж для зарубіжних підприємств [1]. Модернізація глиноземного виробництва є можливою за рахунок замінювання традиційного палива (вугілля, мазуту, природного газу), що використовують для процесів спікання, випалу та термічної активації бокситів на більш дешевше паливо. Вибірання найбільш раціонального енергоносія в цій сфері виробництва вирішує проблему не тільки зменшення матеріалоемності, але й раціонального використання різних видів палива.

*Аналіз досягнень.* У роботі [2] пропонують як технологічне паливо використовувати модифіковане буре вугілля з додаванням важких нафтових залишків, що дає змогу збільшити його калорійність за рівних значень зольності та вмісту летких речовин.

Ще одним напрямом є застосування як палива низькокалорійного генераторного газу [3]. На сьогодні цей напрям не набув широкого поширення через значну

металоємність обладнання, малу продуктивність пристроїв, складність контролю за процесом виробництва та подальшого розподілу газу споживачам. Проте, починаючи з 2014 р. спостерігають тенденцію щодо зниження вартості газогенерації та світові виробники обладнання для виробництва генераторного газу досягли позитивного економічного ефекту під час використання процесу газифікації.

Очевидною перевагою застосування генераторного газу є дешевизна біомаси як основного джерела для газифікації на відміну від рідких видів палива. Окрім того, така технологія дає змогу вирішити низку суміжних питань: утилізацію деревних відходів, відходів сільськогосподарських виробництв і бурого вугілля, а для районів, що не мають доступу до природного газу, газифікація є найбільш раціональним економічно ефективним способом одержання енергії [4].

Як вихідну сировину для процесу газифікації можна використовувати різноманітні матеріали, серед яких є присутнім і небезпечні компоненти, наприклад, пластикові відходи, але після відповідної підготовки їх застосування в даному процесі стає можливим. Також, існує можливість одночасного використання різних видів вихідної сировини за так званого змішаного завантаження реактора або створення комбінованого палива, що призводить до значного зниження собівартості та є економічно виправданим для заміщення природного газу. Розрахункова економія від такого впровадження становить близько 50% [5].

Калорійності генераторного газу залежить від типу вихідної сировини та становить приблизно 7,0 МДж/м<sup>3</sup>, що значно поступається калорійності природного газу (32...33 МДж/м<sup>3</sup>), проте з огляду на необхідну кількість окислювача для створення газоповітряної суміші (під час спалювання природного газу потрібно дев'ять частин повітря, а генераторного газу ~ дві частини), виходить, що газоповітряні суміші можуть бути взаємозамінними.

Гідравлічні режими роботи установок, що працюють на генераторному та природному газі збігаються, а сумарний обсяг продуктів згоряння залишається практично незмінним. Проте через низьку калорійність генераторного газу слід відповідно збільшувати кількість пальників для забезпечення необхідної калорійності палива для реалізації процесу.

Особливе значення під час проектування процесів з використанням низькокалорійного палива має створення печей попередньої термічної обробки на рудниках глиноземної сировини, що призведе до зниження транспортних витрат за рахунок видалення вологи та газів з вихідної сировини.

*Постановка завдання.* З огляду на відносно невелику калорійність генераторного газу необхідно було вивчити процес його згоряння в умовах виконання стадії термічної активації низькоякісної алюмінієвмісної сировини у трубчастих обертових печах під час її переробки за способом «термохімія-Байер».

*Головна частина досліджень.* Було виконано гранулометричний аналіз вихідного бокситу (табл. 1), після чого було підготовлено десять наважок з пропорційним складом для вивчення залежності насипної щільності бокситу від температури випалу (табл. 2). Значення насипної щільності визначали за допомогою приладу волюмометрії [6].

Таблиця 1 – Фракційний склад вихідного бокситу

Розмір частинок, мм	-0,25	+0,25...-0,50	+0,50...-1	+1...-2	+2...-3	+3...-7	+7
Вихід класу, %	11,0	15,0	7,8	25,0	15,4	24,1	1,6

Таблиця 2 – Насипна щільність бокситу,  $\rho$  за різної температури  $T$ , К

$T$ , К	298	473	593	673	773	873	973	1099	1173	1273
$\rho$ , т/м <sup>3</sup>	1,36	1,36	1,33	1,31	1,31	1,26	1,26	1,27	1,27	1,31

Змінювання насипної щільності бокситу під час спікання має складний характер, що можна пояснити особливостями, характерними для кожної зони печі: для зони сушіння – випаровуванням зовнішньої вологи, для зони підігрівання – видаленням кристалогідратної вологи та початковим розкладанням мінералів, таких як беміт і діаспор, для зони кальцинації – розкладанням головних кремнійвмісних мінералів (каолініту, шамозиту), окисленням двовалентних форм заліза, що призводить до утворення інших сполук.

Хімічний склад вихідного бокситу вивчали за допомогою растрової електронної мікроскопії та рентгеноспектрального мікроаналізу (РЕМ і РСМА) (табл. 3).

Таблиця 3 – Хімічний склад досліджених зразків бокситів

$Al_2O_3$	$SiO_2$	$Fe_2O_3$	$FeO$	$TiO_2$	$CaO$	впп	$\mu_{Si}$
42,10	13,54	21,04	2,40	2,27	0,34	13,70	3,11

Для моделювання процесів горіння у трубчастій обертовій печі обрано генераторний газ, одержаний зі сланцю складу, що подано у табл. 4.

Таблиця 4 – Склад робочого генераторного палива, %

$H_2$	$CO$	$CO_2$	$H_2S$	$O_2$	$N_2$	$CH_4$	$C_2H_6$	$C_3H_8$	$C_4H_{10}$	$C_5H_{12}$	$C_2H_4$	$C_2H_2$	$H_2O$
8,2	7,6	15,0	0,8	1,1	63,1	2,5	0,3	0,2	0,2	0,4	0,3	0,3	1,2

Без врахування дисоціації двооксиду вуглецю ( $CO_2$ ) та водяної пари ( $H_2O$ ) продукти горіння мають склад, що подано у табл. 5.

Таблиця 5 – Склад продуктів горіння без врахування дисоціації  $CO_2$  та  $H_2O$ 

Хімічний склад, %	$CO_2$	$H_2O$	$N_2$	$O_2$	$SO_2$	$\sum V_i$
Кількість продуктів горіння, $m^3/m^3$	0,30	0,21	1,45	0,01	0,01	1,98
Вміст, %	15,20	10,60	73,30	0,50	0,40	100
Вміст, частка	0,152	0,106	0,733	0,005	0,004	1,0

Основні розрахункові параметри процесу горіння наведено у табл. 6.

Таблиця 6 – Розрахункові параметри процесу горіння

Хімічний склад	Значення
Калорійність $Q_i^d$ , МДж/ $m^3$	4,44
Коефіцієнт надлишку повітря, $\alpha$	1,05
Теоретична кількість повітря $L_{теор}$ , $m^3/m^3$	1,05
Кількість газоподібних продуктів горіння $V_{г}$ , $m^3/m^3$	1,98
Калориметрична температура, К	1675

Склад продуктів згоряння за дисоціації  $CO_2$  та  $H_2O$  має вигляд (табл. 7).

Таблиця 7 – Склад продуктів горіння за дисоціації  $CO_2$  та  $H_2O$ 

$CO_2$	$0,151 - (1 - x)$
$CO_2$	$0,151 - (1 - x)$
$CO$	$0,151 x$
$H_2O$	$0,106 - (1 - y)$
$H_2$	$0,106 y$
$O_2$	$0,076 x + 0,053 y + 0,0053$
$N_2$	0,733
$SO_2$	0,004

З огляду на те, що калориметрична температура горіння є практично недосяжною через витрати теплової енергії на часткову дисоціацію продуктів горіння, слід розрахувати теоретичну температуру або температуру продуктів горіння палива за часткової дисоціації двооксиду вуглецю та водяної пари [9]. Для визначення теоретичної температури процесу горіння, слід враховувати, що у складі продуктів горіння присутні не тільки  $CO_2$  і  $H_2O$ , а і  $O_2$ ,  $CO$  та  $H_2$ . При цьому повинна встановитися рівновага (рис. 1):

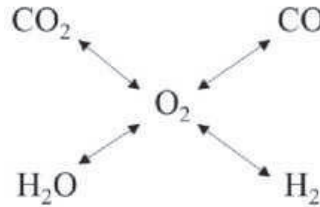


Рисунок 1 – Динамічна рівновага між основними частинами

Отже, під час вирішення задачі слід взяти до уваги наявність трьох невідомих: температури, ступеня дисоціації двооксиду вуглецю та пари води, яким відповідають три рівняння (1):

$$Q_n^p = T \cdot \sum V_i \cdot C_i ; \quad (1)$$

$$\lg K_1 = \frac{29250}{T} - 2,5 \lg T - 1,24 ; \quad (2)$$

$$\lg K_2 = \frac{25000}{T} - 2,5 \lg T + 2,68 . \quad (3)$$

Вирішення системи рівнянь (1)-(3) може бути досягнуто графо-аналітично способом, запропонованим Н.С. Курнаковим. Приймаючи різні значення коефіцієнта дисоціації, визначають які відповідають певному значенню температури продуктів горіння. За отриманими точками будують залежність в координатах «ступінь дисоціації – температура». Потім, задаючись значеннями температури, з рівняння рівноваги визначають значення коефіцієнтів дисоціації. Перетин двох кривих дає значення температури та ступеня дисоціації, що задовольняють системі рівнянь [9; 10].

Авторами запропоновано аналітичний метод розрахунку теоретичної температури горіння:



Сумісне розглядання реакцій (4) і (5) дає змогу записати



Константи рівноваги реакцій (4) і (5) дорівнюють

$$K_1 = \frac{(CO_2)^2}{(CO)^2 \cdot (O_2)} = \frac{(1-x)^2 \cdot (1+0,5CO_2 \cdot x + 0,5H_2O \cdot y)}{x^2 \cdot (0,5CO_2 \cdot x + 0,5H_2O \cdot y + O_2)} \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{(CO) \cdot (H_2O)}{(CO_2) \cdot (H_2)} = \frac{x \cdot (1-y)}{(1-x) \cdot y} \Rightarrow y = \frac{x}{K_3 \cdot (1-x) + x} \quad (8)$$

Теоретичну температуру процесу горіння обчислюють за формулою

$$T = \frac{i_0}{\sum V_i \cdot a_i + 0,5b_i \cdot (T + 273) + \frac{\bar{c}_i}{273T}} , \quad (9)$$

де  $i_0$  – тепломісткість продуктів горіння, кДж/м<sup>3</sup>;  $c_i$  – середня теплоємність продуктів горіння в інтервалі температур від 273 К до  $T$ К, кДж/(м<sup>3</sup>К);  $\bar{c}_i = a_i + 0,5b_i \cdot (T + 273) + \frac{c_i}{273T}$ ;  $a_i, b_i, c_i$  – коефіцієнти.

Вирішення системи нелінійних рівнянь (1)-(3) з урахуванням рівнянь (7)-(8) здійснюють за допомогою методу послідовних наближень. При цьому вводять нову величину  $z$  і складають систему рівнянь, що мають ознаку збіжності.

$$\begin{cases} z = \frac{K_1 \cdot x^2}{(1-x)^2} = \frac{(1+0,5CO_2 \cdot x + 0,5H_2O \cdot y)}{(0,5CO_2 \cdot x + 0,5H_2O \cdot y + O_2)} \Rightarrow x = \frac{-z \pm \sqrt{K_1 \cdot z}}{K_1 - z} \\ y = \frac{x}{K_3 \cdot (1-x) + x} \end{cases} \quad (10)$$

Задають температуру рівноваги 1675 К і за формулами (7) і (8) обчислюють значення  $K_1$  і  $K_3$ . Одержують  $K_1 = 145,43 \cdot 10^6$ ,  $K_3 = 4,91$ . Приймають  $x = 0,02$ , тоді  $y = 0,041$   $z = 0,1426 \cdot 10^3$ .

Приймають  $x = 0,99 \cdot 10^{-3}$ , тоді  $y = 0,0002$ .  $z = 0,1859 \cdot 10^3$ .

Аналогічним чином змінюють значення  $x$ , доти, доки одержані значення  $y$  та  $z$  не співпадуть із заданими.

Одержані значення  $x = 1,13 \cdot 10^{-3}$  і  $y = 2,3 \cdot 10^{-3}$  використовують для розрахунків кількості продуктів горіння (об'ємні долі) та наводять у табл. 8.

Таблиця 8 – Склад продуктів горіння з урахуванням дисоціації  $CO_2$  і  $H_2O$

Склад	Кількість, об'ємна доля
$CO_2$	0,1511
$CO$	$1,707 \cdot 10^{-4}$
$H_2O$	0,1061
$H_2$	$2,438 \cdot 10^{-5}$
$O_2$	0,0054
$N_2$	0,733
$SO_2$	0,004
$\Sigma$	1,00

### Висновки

1. Доведено принципову можливість застосування низькокалорійного синтез-газу в промислових печах для процесів спікання шихти, кальцинації глинозему та вапняку, що активує випал бокситу з позиції досягнення необхідного температурного режиму для зазначених процесів і відсутності зольного залишку за спалюванням газоподібного палива.

2. Для розрахунку температури процесу горіння палива, незалежно від його агрегатного стану складено систему нелінійних рівнянь, що володіють ознакою збіжності та дають змогу скористатися методом послідовних наближень.

3. Розроблено аналітичний алгоритм розрахунку трубчастої обертової печі для випалу низькоякісних бокситів, що дає змогу виконувати моделювання процесу термічної активації сировини за допомогою стандартних програмних пакетів (MS «Excel»).

### Бібліографічний перелік

1. Дубовиков О.А., Бричкин В.Н., Николаева Н.В., Ромашев А.О. Исследование процесса термохимического обогащения бокситов Среднего Тимана. *Обогащение руд*. 2014. № 4. С. 14–18.

2. Нифонтов Ю.А., Лазарева В.В. Модифицирование технологического топлива при производстве глинозема. *Обогащение руд*. 2018. № 5. С. 29–32.
3. Копытов В.В. Газификация конденсированных топлив: ретроспективный обзор, современное состояние дел и перспективы развития. Москва : Инфра-Инженерия, 2012. 504 с.
4. Лямин, В.А. Газификация древесины. Москва : Лесная промышленность, 1969. 262 с.
5. Буянтуев С.Л., Шишулькин С.Ю., Старинский И.В., Кондратенко А.С., Хмелев А.Б., Базарсадаев Э.Ц. Экономическая оценка перевода твердотопливного отопительного котла на сжигание генераторного газа. *Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика*. 2015. С. 144–148.
6. ДСТУ ISO 3923-2: 2016 «Порошки металеві. Визначення насипної щільності. Частина 1. Метод використання воронки. Частина 2. Метод волюмометра Скотта». Режим доступа: <http://aquagroup.ru/normdocs/4842>
7. Диомидовский Д.А. *Металлургические печи цветной металлургии : учебное пособие*. Москва : Металлургия. 1970. 704 с.
8. Линчевский В.П. *Топливо и его сжигание*. Москва : Металлургия, 1969. 400 с.
9. Дубовиков О.А., Логинов Д.А., Тихонова А.Д. Переход на низкокачественное углеводородное топливо в процессе получения глинозема из бокситов. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2017. Выпуск 5–2. С. 214–230.
10. Сундуоров А.В., Дубовиков О.А., Рис А.Д., Бойцова О.А. Риск-ориентированный подход при первичной переработке и подготовке нефти. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2019. № 7. С. 507–518.

### References

1. Dubovikov O.A., Brichkin A.O., Nikolaeva N.V., Romashev A.O. Issledovanie protsessa termokhimicheskogo obogashcheniya boksitov Srednego Timana. *Obogashchenie Rud*: 2014. No 4. S. 14–18.
2. Nifontov Y.A., Lazareva V.V. Modifitsirovanie tehnologicheskogo topliva pri proizvodstve glinozema. *Obogashchenie Rud*. 2018. No 5. S. 29–32.
3. Kopitov V.V. Gazifikatsiya kondensirovannykh topliv: retrospektivnyy obzor, sovremennoe sostoyanie del i perspektivy razvitiya. Moskva: Infa-Inzheneriya, 2012. 504 s.
4. Lyamin V.A. Gazifikatsiya drevesiny. Moskva: Lesnaya promishlennost', 1967. 262 s.
5. Buyantuev S.D., Shishul'kin S.Y., Starinskiy I.V., Kondratenko A.S., Khmelev A.B., Basarsadayev E.Ts. Ekonomicheskaj otsenka perevoda tverdotoplivnogo otopitel'nogo kotla na szhiganye generatornogo gaza. *Vestnik Buryatskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya. Fizika.*, 2015. S. 144–149.
6. DSTU ISO 3923-2: 2016 «Poroshki metalevi. Vznachennya nasionoy shilnosti. Chastyna 1. Metod vikoristannya voronky. Chastyna 2. Metod volyumometra. Rezhim dostupa: <http://aquagroup.ru/normdocs/4842>
7. Diomidovskiy D.A. *Metallurgicheskie pechi tsvetnoy metallurgii: uchebnoe posobie*. Moskva : Metallurgiya. 1970. 704 s.
8. Linchevskiy V.P. *Toplivo i ego szhiganie*. Moskva : Metallurgiya, 1969. 400 s.
9. Dubovikov O.A., Loginov D.A., Tikhno A.D. Perekhod na nizkokachestvennoe uglevodorodnoe toplovo v protsesse polucheniya glinozema iz boksitov. *Gornyy informatsinno-analiticheskij byuleten'*. 2017. Iss. 5–2. S. 214–230.
10. Sundurov A.V., Dubovikov O.A., Ris A.D., Boytsova O.A. Risk-orientirovannyu podkhod pri pervichnoy pererabotke i podgotovke nefi. *Gornyy informatsinno-analiticheskij byuleten'*. 2019. No 7. S. 507–518.

**Bashliy Sergey**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporozhe national university. ORCID: 0000-0002-6134-4849

**Kovalenko Viktor**, chief of department, professor, doctor of technical sciences, Zaporozhe national university. ORCID: 0000-0001-5950-4412

**Artemchuk Viktor**, professor, doctor of technical sciences, Zaporozhe national university. ORCID: 0000-0002-6056-5344

**Levchenko Sergey**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporozhe national university. ORCID: 0000-0001-6477-2825

**Vodennikova Oksana**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporozhe national university. ORCID: 0000-0003-0496-5435

### INCREASE OF ENERGETICALLY EFFICIENCY FOR THERMAL ACTIVATION OF BAUXITES

The modern state and question of decline of power charges and mined-out unit cost is considered due to perfection of technologies in the sphere of booty and production of alumina and aluminium. Possibility of the use of generator gas, which is able to provide a deserving competitive base for the alternative, traditional types of fuel is presented. Technology of application of generator gas which is foremost obtained from cheap biological mass (as a basic source for gasification unlike the liquid kinds of fuel) is offered, and також allows to decide the row of contiguous questions: utilization of waste-woods, offcuts of agricultural productions, brown coal, rubber, but other A physical design is described during the lead through of full factor experiment in the conditions of realization of the stage of burning-out of bad quality table of contents of aluminium raw material at its processing on a method «Thermochemistry-Bayer». Analytical researches of temperature condition of process of the thermal activating of bad quality bauxite are conducted and physical and chemical transformations of material are described on every stage of experiment. It is created and a method and foot-pace algorithm of analytical calculation is described in detail of theoretical temperature of burning is created and described taking into account dissociation aquatic pairs and to carbon dioxide with application of method of successive approaching. It is developed recommendation for modernizations of the system of heating of tubular circulating stove for thermal activating bauxites. Possibility of passing of furnace on heating of natural gas is considered on an alternative fuel – generator synthesis-gas. Financial viability of the offered modernization is well-proven.

Keywords: bauxites, system of heating, burning-out, thermal activating, theoretical temperature of burning, coefficient of dissociation

Стаття надійшла: 05.04.2021 р.



УДК 697.92

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2021-1-11>

**Рижков Вадим Генієвич**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-0768-544X

**Белоконь Карина Володимирівна**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0003-2000-4052

**Манідіна Євгенія Анатоліївна**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0003-4090-9991

**Троїцька Олена Олександрівна**, доцент, кандидат біологічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0003-0214-5476

## ОГЛЯД СУЧАСНИХ ЗАСОБІВ ЗАХИСТУ ВІД ПИЛУ В МЕТАЛУРГІЇ

### Повідомлення 1. Фільтрувальні матеріали

Одним з ефективних способів захисту організму працівника від промислового пилу є пропускання запиленого повітря через фільтрувальний матеріал. Зазначений спосіб застосовують як в респіраторах, так і фільтрах для очищення повітря або промислових газів. Показниками, що характеризують роботу фільтрів є коефіцієнт проникності, ефективність, час захисної дії, опір вдиху та видиху (для респіраторів) та інші. У статті описані сучасні матеріали для фільтрації газів, в тому числі повітря, їх властивості, переваги та недоліки, особливості застосування. Для матеріалів на основі перхлорвінілу, що раніше широко застосовувалися, знижується ефективність очищення за температури повітря вище 301 К і високої вологості. Замість них пропонуються фільтрувальні матеріали на основі ультратонких волокон сополімеру стиролу й акрилонітрилу, а також одержаних з розплаву поліпропілену з нанесенням електростатичного заряду. Для тонкого очищення газів за підвищеної температури, застосовують фільтри з кераміки, тонковолокнистої вати з нержавіючої сталі, які мають високу міцність і стійкість до змінних навантажень.

Ключові слова: фільтрація, коефіцієнт проникання, ефективність, фільтрувальний матеріал, НЕРА-фільтр

*Вступ.* Одним із ефективних способів захисту організму робітника від пилу фіброгенної дії є пропускання запиленого повітря крізь фільтрувальний матеріал. Такий спосіб застосовують як у респіраторах, так і фільтрах (рукавних, рамкових, волокнистих) для очищення повітря або промислових газів.

Змочену тканину для захисту від пилу застосовували ще в античні часи. Перший примітивний респіратор запропоновано О. Гумбольдтом у 1799 р. Відтоді зазначена конструкція пройшла довгий шлях розвитку та у вдосконаленому вигляді її широко застосовують у промисловості.

*Вимоги до фільтрів.* Існує кілька показників, які характеризують роботу фільтрів та якість фільтрувальних матеріалів. Одним з основних є загальний коефіцієнт проникання, що визначають за формулою:

$$K_{np} = \frac{100 C}{C_0}, \quad (1)$$

де  $C$  – концентрація шкідливої речовини (пилу) після проходження фільтру,  $\text{мг/м}^3$ ;  $C_0$  – концентрація шкідливої речовини (пилу) в навколишньому повітрі або у газі, що очищують,  $\text{мг/м}^3$ .

Ефективність очищення пилу характеризує відсоток шкідливої речовини, що затримано фільтром:

$$\eta = \frac{100(C_0 - C)}{C_0} = 100 - K_{np}. \quad (2)$$

Показник часу захисної дії  $T_3$ , що визначають у лабораторних умовах, вказує на термін, протягом якого фільтр забезпечує очищення повітря (газу), що проходить через нього, від шкідливої домішки з початковою концентрацією, встановленою за стандартом, до значення, що не перевищує рівень граничнодопустимої концентрації (ГДК). Зазначений показник не встановлює реальний час, протягом якого фільтр працює ефективно, оскільки лабораторні умови його випробувань та умови експлуатації можуть значно відрізнятись. Показник служить для оцінки якості засобу захисту та для порівняння ефективності різних його типів. Очевидно, що показник часу захисної дії повинен бути якомога більше за рівних умов випробувань. Вимоги до фільтрувальних матеріалів регламентовано міждержавними стандартами ДСТ ССБТ, а також в національних стандартах, які є гармонізованими з європейськими стандартами [1; 2].

Головними фізіолого-гігієнічними характеристиками фільтрувальних засобів захисту, які встановлюють максимально допустиму шкідливу дію на організм робітника є опір вдиху та видиху, вміст двооксиду вуглецю у повітрі, яке вдихають та обмеження площі поля зору.

Оскільки перераховані характеристики вказують на ступінь шкідливої дії на організм робітника, всі названі показники повинні бути мінімальними. Врахування їх має принципове значення для фізіологічно обґрунтованого вибирання конкретного засобу захисту за певних умов праці. Наприклад, під час роботи з нетоксичним пилом за невеликої концентрації його у повітрі робочої зони можна з успіхом застосовувати полегшені респіратори у вигляді фільтрувальних напівмасок з низькою ефективністю захисту (не спричиняють додаткового напруження фізіологічних систем організму людини) замість респіраторів з гумовими напівмасками (або масками) та високоефективними фільтрами, що створюють незручності для праці та обмежують працездатність робітника [1; 2].

*Фільтрувальні матеріали.* Для жодної з категорій фільтрувальних матеріалів не відомо так багато різних видів, як у переліку для повітряної та газової фільтрації. Хоча на фільтрувальні матеріали, що застосовують у цій галузі, накладаються надзвичайно високі вимоги, в останнє десятиліття розвиток у цій області відбувався гігантськими кроками.

Деякі фільтрувальні матеріали, які використовують для фільтрування повітря, у протиаерозольних засобах індивідуального захисту (ЗІЗОД), зменшують свої показники надійності за підвищенням температури та вологості (наявність опадів) навколишнього середовища.

Використовують такі фільтри, як ФПП, ФПМ і НФП. ФПП є фільтром Петріанова на основі перхлорвінілу. Матеріал ФПП є полотном, що складається з шару ультратонких волокон, сполучених розчином перхлорвінілової смоли у дихлоретані, які нанесено на марлеву основу в електричному полі. ФПП має високі фільтрувальні властивості, але його не рекомендують використовувати у ЗІЗОД, які виготовлено на його основі за умов, коли температура навколишнього середовища перевищує 301 К, що пояснюється деструктивними властивостями матеріалу. Під час нагрівання матеріалу ФПП знижуються фільтрувальні властивості матеріалу та починається активне виділення супутнього хлору. Намокання матеріалу також призводить до зниження фільтрувальних можливостей [3].

ФПМ (фільтрувальний полімерний матеріал) являє собою полотно, яке містить шар ультратонких волокон сополімеру стиролу й акрилонітрилу, які нанесено на марлеву

або нетканинну основу в електричному полі. Рекомендований температурний діапазон експлуатації такого матеріалу складає від 243 до +343 К [3].

Матеріал НФП (нетканинний фільтрувальний поліпропіленовий матеріал) є полотном, що містить ультратонкі волокна, одержані з розплаву поліпропілену з нанесенням електростатичного заряду. Рекомендований температурний діапазон експлуатації від 243 до 413 К. Поліпропіленові матеріали мають більш низький опір диханню, фільтрувальні елементи, які виготовлені на їх основі, мають більш високу можливість до авторегенерації. Способи утилізації відпрацьованого матеріалу НФП є більш доступними та безпечними. Аналогом матеріалу НФП є матеріал ефелем. Всі перераховані вище матеріали містять ультратонкі волокна, які призначено для тонкої фільтрації аерозолів [3–5].

З огляду на здатність пилу в повітряних масах наелектризуватися та бути причиною вибухів, особливу важливість під час очищення газів набули фільтрувальні середовища, що володіють електростатичною стійкістю. Значною для газової фільтрації є можливість середовища очищати гарячі гази. Тому велику увагу в цьому питанні сьогодні приділяють керамічним і металевим матеріалам, оскільки обидва види матеріалів є спроможними витримувати високу температуру. Наприклад, виготовляють металеві фільтри з гофрованої жароміцної сталеві стрічки та пористої кераміки. Такі фільтри поєднують високу ступінь очищення з тривалою термічною стійкістю [5; 6].

У США найбільш поширеним та таким, що часто використовують в сухому середовищі є поліефір (близько 70%). Поліамідні нитки мають високу стійкість до стирання, але є чутливими до дії кислотних парів. Важливе значення мають аліфатичні поліаміди. Вони за менших витрат працюють так само добре, як і поліефір. Поліпропілен більше використовують для вологої фільтрації, але він є чутливим до окислювачів, таких як хлор, азотна кислота тощо. ПТФЕ (політетрафторетилен) є практично стійким до більшості хімічних речовин, має максимальну робочу температуру 553 К [5; 6].

*Тенденції розвитку фільтрувальних матеріалів.* Сучасні умови потребують, щоб з повітряних мас віддалялися не тільки зважені тверді частинки пилу, але й отруйні домішки. З цією метою розроблено комбіновані матеріали, які об'єднують фільтрувальні середовища з адсорбційними матеріалами або матеріалами, що реагують з домішками. Так, наприклад, активоване вугілля з'єднують з волокнами або нитками. Набір таких поєднань безперервно поширюється.

Протягом останнього часу тканинні фільтри удосконалюють за рахунок застосування нових матеріалів. У таких фільтрах використовують фільтрувальні матеріали двох типів: звичайні тканини, виготовлені на ткацьких верстатах, і повсть, одержана шляхом звалювання або механічного переплутування волокон голкопробивним методом. У типових фільтрувальних тканинах розмір наскрізних пор між нитками досягає 100...200 мкм. Якщо раніше такі фільтри виготовляли, в основному, з натурального сировинного складу та волокнистої пряжі, що призводило до їх недовговічності, то тепер – виготовляють із синтетичних волокон і ниток, одно- та багатониткової пряжі. Це дало змогу одержувати основу, яка спроможна нести електростатичні заряди, що допомагає під час фільтрації повітряних сумішей і газів. На сьогодні розроблено різні способи модифікації поверхні тканинних фільтрів способом нанесення іншого матеріалу. Зокрема, виконують ламінування декількох фільтрувальних шарів. Прикладом є «Filterlink» з характерною особливістю у вигляді дуже гладкої лицьової поверхні, що володіє високою стійкістю до забруднення [4; 5].

Фільтрувальна спроможність тканин залежить від характеру та кількості пор, які визначаються сировинним складом та її структурою. Виявлено, що фільтрувальна спроможність тканини пояснюється особливостями її будови (полотняне переплетення,

мінімальна щільність, максимальна поверхнева пористість та максимальний розмір наскрізних пор, як за основою, так і підканням) [4].

Фільтрувальний елемент волокнистих фільтрів складається з одного або декількох шарів, де однорідно розподілено волокна. Волокнисті фільтри, які мають пори, що рівномірно розподілено між тонкими волокнами, працюють з високою ефективністю; ступінь очищення складає 99,5...99,9% за швидкості фільтрувального газу 0,15...1,0 м/с і тиску 500...1000 Па [4; 5].

Фільтрами із скловолокнистих матеріалів можливе очищення агресивних газів за температур до 548 К. Для тонкого очищення газів за підвищеної температури застосовують фільтри з кераміки, тонковолокнистої вати з нержавіючої сталі, що мають високу міцність і стійкість до змінних навантажень, проте їх гідравлічний опір складає 1000 Па. Волокнисті фільтри тонкого очищення використовують у металургії, атомній енергетиці, радіоелектроніці, точному приладобудуванні, промисловій мікробіології, в хіміко-фармацевтичній та інших галузях. Фільтри дають змогу очищувати великі обсяги газів від твердих частинок всіх розмірів, включаючи субмікронні [4–7].

Особливий інтерес представляють трикотажні фільтрувальні рукави, виготовлені основов'язаним способом. Їх міцність і деформаційні характеристики, а також поверхнева щільність легко варіюються. За допомогою такого способу можливим є виробництво безшовного фільтрувального елемента, що скорочує економічні витрати на додаткову сировину, окрім того, виключає можливість швидкого руйнування рукавів у зоні з'єднання. Безшовні фільтрувальні рукави, пройшли апробацію та працюють на підприємствах металургійної, цементної, харчової, машинобудівної промисловості, а також у виробництві будівельних матеріалів.

Аналіз безшовних основов'язаних фільтрувальних рукавів показав високу ефективність пиловловлювання  $\eta = 99,99\%$ , повітропроникність  $B = 165 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ , розривна міцність на довжину рукава діаметром 200 мм складає 88 кН. Працездатність становить 19...25 місяців. Рукава задовільно очищають за зворотного продування. Поверхня структури дає змогу витрушувати навіть вапняковий пил, що осідає та твердіє на рукаві. Ступінь регенерації після продування становить 94...97%. Номінальна поверхнева щільність в основов'язаних рукавах дорівнює  $345 \text{ р/м}^2$  [4–6].

Раніше в області нетканих фільтрувальних матеріалів застосовували повсть, проте через малу розривну міцність і низьку проникність її використання обмежувалося. Удосконалення методів лиття полімерів із розплаву дає змогу почати виробництво екструзійних повітряно-наповнених полімерних волокон, названих «spunbonded». Матеріали нової технології дали змогу одержувати волокна надзвичайно малого діаметру, що задовільно показали себе в здійсненні тонкої фільтрації. З таких пластиків можна виготовляти шаруваті фільтрувальні матеріали типу «сандвіч». Існують також фільтрувальні матеріали у вигляді сіток, одержаних з дроту і одиночних пластмасових ниток [5].

Зважаючи на особливості фільтрації їх слід розглядати в категорії сит, характерною особливістю яких є гарантовані розміри осередків. Сита можна одержувати кількома способами, найпоширенішим з яких є спікання декількох сіток. Для здійснення на дротяних сітках найбільш тонкої фільтрації використовують багатошарові сітки, названі за кордоном «Worr's Poromet».

Однією з тканин, що може претендувати на звання універсальної, є молочний лавсан. Він відрізняється водовідштовхувальними якостями, стійкістю до сонячних променів. Такий матеріал перешкоджає утворенню шкідливих мікроорганізмів і за належної обробки не деформується та не просідає. Завдяки таким якостям його застосовують як у харчовій промисловості, так і для фільтрування газів [8].

Ще одним прикладом є матеріали, одержані з розплаву поліфеніленсульфідних каучуків марки «Fortron PPS» Фортрон ПФС є лінійним, частково кристалічним поліфеніленсульфідом. Бензольне кільце та атом сірки утворюють скелет цієї макромолекули, надаючи продукту ряд цінних властивостей. Перевагами, які дозволяють віднести Фортрон ПФС до класу високоякісних конструкційних пластмас є експлуатаційна температура до 513 К, а короткочасно – до 543 К; висока власна опірність займанню, відмінні хімічна й окислювальна стійкість, високі твердість і жорсткість, дуже низьке водопоглинення, низька схильність до повзучості, навіть за підвищеної температури.

Неармований Фортрон ПФС розробляють для виробництва високоміцних елементарних ниток, волокон і нетканих матеріалів для промисловості [9].

Зараз у виробництві фільтрувальних матеріалів застосовують також волокна з регенованого казеїнового білка, що міститься у молоці. В Італії як такий матеріал використовують ланітал, в США – фایбролен, аралак. Зазначені волокна є екологічно безпечними та легко утилізуються [5; 10].

*HEPA-фільтри.* HEPA (англ. High Efficiency Particulate Air або High Efficiency Particulate Arrestance – високоефективне утримання частинок) – вид повітряних фільтрів високої ефективності. Фільтр виготовлено з волокнистого матеріалу (діаметр волокон 0,65...6,5 мкм, відстань між ними 10...40 мкм, рис. 1), складеного «гармошкою», а також корпусу з елементами, які утримують листа в складеному стані (рис. 2). Ефективність HEPA-фільтрів оцінюють за кількістю частинок розміром до 0,06 мкм на літр повітря, що викидають в навколишнє середовище (або у простір під маскою у випадку респіраторів) після проходження фільтра. Класи фільтрів: HEPA 10 (50000 частинок на літр), HEPA 11 (5000 частинок на літр), HEPA 12 (500), HEPA 13 (50), HEPA 14 (5). Ефективність очищення фільтром HEPA 14 складає 99,995% [11–13].

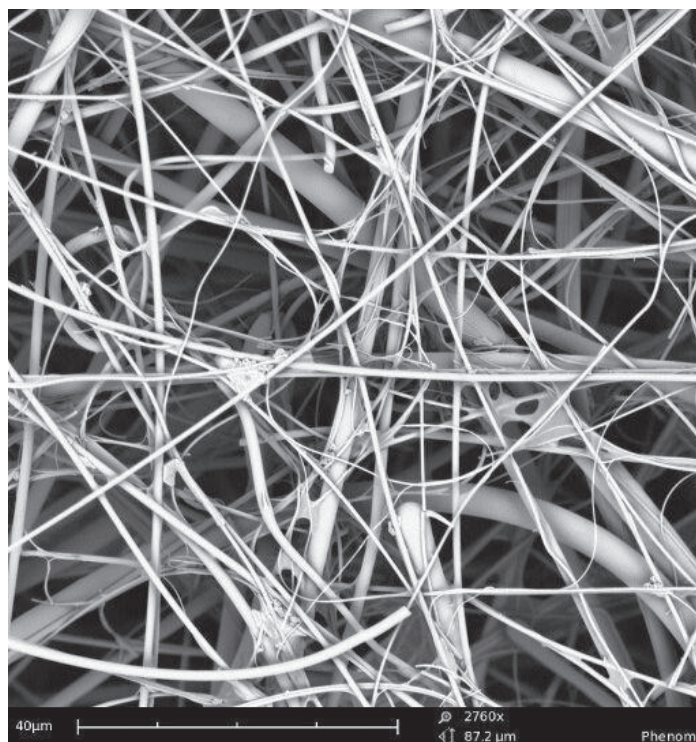


Рисунок 1 – Волокна HEPA-фільтру

Робота фільтрів типу HEPA пов'язана з процесами дифузії, інерції та зачеплення. Дифузія зумовлена явищами адгезії й аутогезії. Адгезія є взаємодією пилу з поверхнею,

на яку його осаджують, в нашому випадку з волокнами НЕРА. Завдяки адгезії на чистих волокнах з'являється перший шар пилу. Аутогезія або злипання є взаємодією пилових частинок між собою. Завдяки аутогенній взаємодії частинки продовжують нашаровуватися одна на одну, утворюючи на волокнах багатошарові конгломерати (рис. 3). Природа адгезії та аутогезії полягає у молекулярній взаємодії частинок одна з однією і з волокнами (сили Ван-дер-Ваальса). Такі сили з'являються на відстані від одного до декількох сотень діаметрів частинок.

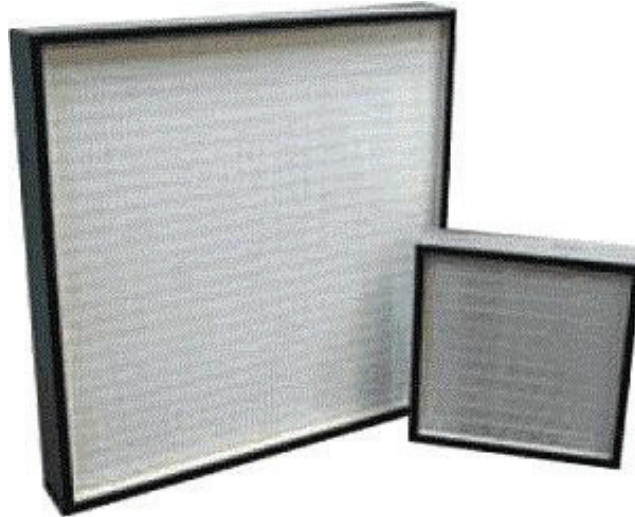


Рисунок 2 – Загальний вигляд НЕРА-фільтру

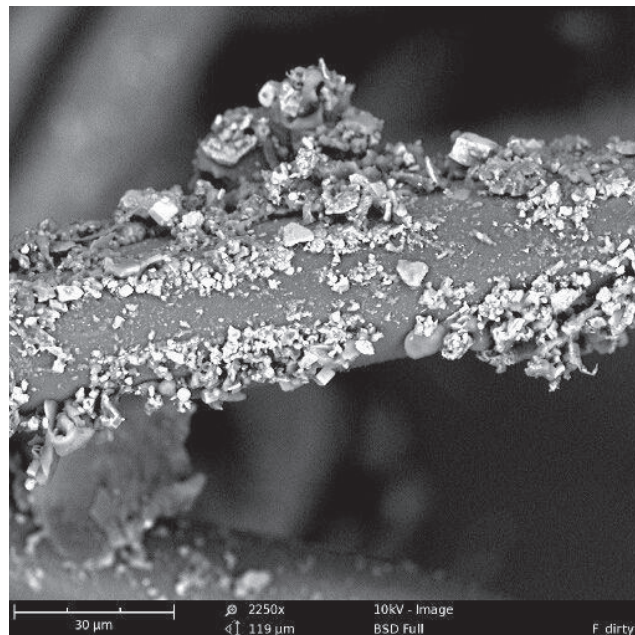


Рисунок 3 – Волокно НЕРА-фільтру з частинками пилу

Найдрібніші частинки (з діаметром менше ніж 0,1 мкм) мають невелику масу та постійно знаходяться у хаотичному броунівському русі. Їх траєкторія постійно коливається відносно лінії струму повітря, у ході коливань частинка виходить з потоку, торкається волокна та осідає.

Більш великі частинки осідають за іншим механізмом, тобто за рахунок сил інерції виходять з повітряного потоку, стикаються з волокном та осідають (ефект інерції).

Дифузійний та інерційний ефекти доповнюють один одного: один відповідає за фільтрацію найдрібніших частинок, інший – за фільтрацію більш великих частинок.

Найскладніше виконати осідання на волокно частинки з проміжним розміром. Їх інерція є ще недостатньо великою, а дифузія вже працює слабо. Тому такі частинки з більшою ймовірністю залишаються у потоці та огинають волокна разом з повітрям. Їх називають частинками з максимальною проникаючою спроможністю (Most Penetrating Particle Size (MPPS)). Для їх осадження найбільше значення має ефект зачеплення, що працює, коли частинка наблизилася до поверхні волокна на відстань свого радіусу. Такого торкання досить для її осадження. Ефективність цього механізму залежить від розміру частинки. Чим більше частинка, тим ймовірніше її торкання волокна. Насправді у НЕРА-фільтрі на частинку одночасно діють всі механізми, тому загальна ефективність НЕРА-фільтра дорівнює сумі вкладів кожного ефекту. Якщо скласти всі три графіки ефективності для кожного механізму, то одержують криву загальної ефективності НЕРА-фільтра (рис. 4) [11–13].

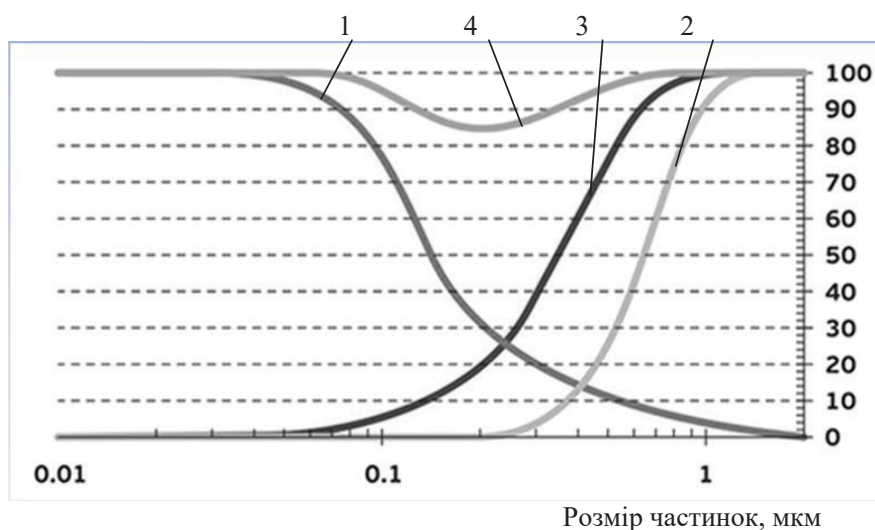


Рисунок 4 – Ефективність НЕРА-фільтру, %  
1 – дифузія; 2 – інерція; 3 – зачеплення; 4 – загальна ефективність

У діапазоні MPPS (приблизно від 0,1 до 0,5 мкм) загальна ефективність НЕРА-фільтра знижується. За MPPS вимірюють загальну ефективність. Наприклад, НЕРА-фільтра класу H11 (E11), що працює з ефективністю понад 95%. Це означає, що у фільтрі осідають 95 з 100 частинок MPPS. Одночасно інші частинки осідають з ймовірністю майже 100%, але підсумкову ефективність прийнято вказувати саме за MPPS, 95%.

НЕРА-фільтри виготовлено з ультратонких і мікротонких скляних волокон, упакованих у вигляді дрібних складок (мінігофрів), поділених термопластичними або алюмінієвими сепараторами.

Характеристики фільтру H-14 наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Характеристики фільтру H-14 [11]

Характеристика	Одиниця виміру	Значення
Максимальна температура експлуатації:		
– з пластиковим сепаратором	К	343
– з алюмінієвим сепаратором	К	363
Ефективність за MPPS	%	99,995
Максимальний перепад тиску	Па	600

*Висновки.* Традиційні матеріали на основі перхлорвінілу, сополімеру, стиролу та акрилонітрилу, полієфіру, які використовують для фільтрації газоподібного середовища, у тому числі забрудненого повітря, не завжди відповідають вимогам сьогодення. Їх ефективність знижується за підвищеної температури повітря (газів) та у вологому середовищі.

Розвиток новітніх фільтрувальних матеріалів здійснюється такими шляхами:

- розробленням комбінованих матеріалів, що об'єднують фільтрувальні середовища з адсорбційними матеріалами;
- впровадженням синтетичних волокон і ниток, одно- та багатониткової пряжі;
- модифікацією поверхні тканинних фільтрів способом нанесення іншого матеріалу;
- більш широким застосуванням скловолонистих матеріалів для очищення агресивних газів за високої температури;
- застосуванням трикотажних фільтрувальних рукавів, виготовлених основов'язаним способом;
- виробництвом екструзійних повітряно-наповнених полімерних волокон;
- застосуванням матеріалів, одержаних з розплаву поліфеніленсульфідних канчуків;
- використанням волокон з регенованого казеїнового білка;
- все більш широким застосуванням НЕРА-фільтрів з надвисокою ефективністю.

### Бібліографічний перелік

1. НПАОП 0.00-1.04-07. Правила вибору та застосування засобів індивідуального захисту органів дихання [Чинний від 2008-04-04]. Київ : Державний комітет України з промислової безпеки, охорони праці та гірничого нагляду, 2007. 32 с.
2. Коваль М.І. Сучасні засоби індивідуального захисту : методичний посібник. Луцьк : Навчально-методичний центр цивільного захисту та безпеки життєдіяльності Волинської області, 2020. 52 с.
3. Фильтровальные ткани: классификация, применение, свойства и специализация, эффективность и проблемы эксплуатации. URL : <https://promtkan.com.ua/filtrovalnye-tkani-klassifikatsiya-primenenie-svoystva-i-spetsializatsiya-effektivnost-i-problemy-eksplua-tatsii.html>
4. Иванов М.В. Новые химические технологии. Экоиндустрия. Фильтровальные материалы. URL : [https://www.newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=121](https://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=121)
5. Защепкіна Н.М., Дрегуляс Е.П., Конахевич Н.Р. Аналіз розвитку виробництва фільтрувальних матеріалів. Вісник Хмельницького національного університету. 2013. № 3. С. 87–89.
6. Иванов М.В. Тенденции в развитии фильтровальных материалов. Акватерм. 2003. № 6. С. 12–17.
7. Пелик Л.В. Розробка асортименту і дослідження властивостей фільтрувальних тканин із поліамідних та полієфірних волокон : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук. 1999.
8. Фильтровальные материалы: виды, характеристики, назначения. URL: <https://ukr.mentorbizlist.com/4310236-filtering-materials-types-characteristics-purpose>
9. Фортрон ПФС. Fortron PPS — частично кристаллический полифениленсульфид. URL : <http://www.ticona.ru/products/polymers/fortron/>
10. Lanital milk fiber, 100% casein Knitwear Collection. URL : <https://www.puntomaglia.it/news-v66/soft-milk-fiber-sweaters>
11. HEPA. URL : <https://ru.wikipedia.org/wiki/HEPA>
12. Что такое HEPA-фильтр: принципы работы и неочевидные факты. URL: <https://habr.com/ru/company/tion/blog/385461/>
13. HEPA-фильтры. URL: <https://teho-parts.com.ua/shop/category/ventiliatsiia/filtry-dlia-ventiliatsii/hepa-filtry?gclid>

### References

1. NPAOP 0.00-1.04-07. Pravyla vyboru ta zastosuvannya zasobiv indyvidual'nogo zaxystu organiv dykhnannya [Chynnyy vid 2008-04-04]. Kyiv : Derzhavnyy komitet Ukrainy z promyslovyoi bezpeky, oхoronу pratsi ta girnychogo naglyadu, 2007. 32 s.



2. Koval' M.I. Suchasni zasoby individual'nogo zakhystu : metodychnyy posibnyk. Lutsk : Navchal'no-metodychnyy centr cyvil'nogo zakhystu ta bezpeky zhyttyedyial'nosti Volyns'koyi oblasti, 2020. 52 s.
3. Fil'troval'nye tkani: klassifikatsiya, primenenie, svoystva i spetsializatsiya, effektivnost' i problemy ekspluatatsii. URL: <https://promtkan.com.ua/filtrovalnye-tkani-klassifikatsiya-primenenie-svoystva-i-spetsializatsiya-effektivnost-i-problemy-ekspluatatsii.html>
4. Ivanov M.V. Novye khimicheskie tehnologii. Ekoindustriya. Fil'troval'nye materialy. URL: [https://www.newchemistry.ru/letter.php?n\\_id=121](https://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=121)
5. Zashchepkina N.M., Dregulas E.P., Konakhevych N.R.. Analiz rozvytku vyrobnytstva fil'truval'nykh materialiv. Visnyk Xmel'nyts'kogo natsional'nogo universytetu. 2013. No 3. S. 87–89.
6. Ivanov M.V. Tendentsii v razvitii fil'troval'nykh materialov. Akvaterm. 2003. No 6. S. 12–17.
7. Pelik L.V. Rozrobka asortymentu i doslidzhennya vlastyvostey fil'truval'nykh tkanyn iz poliamidnykh ta poliefirnykh volokon : avtoref. dys. na zdobuttya nauk. stupenya kand. tekhn. nauk. 1999.
8. Fil'truval'ni materialy: vydy, kharakterystyky, pryznachennya. URL: <https://ukr.mentorbizlist.com/4310236-filtering-materials-types-characteristics-purpose>
9. Fortron PFS. Fortron PPS – chastichno kristallicheskiy polifenilensul'fid. URL: <http://www.ticona.ru/products/polymers/fortron/>
10. Lanital milk fiber, 100% casein Knitwear Collection. URL: <https://www.puntomaglia.it/news-v66/soft-milk-fiber-sweaters>
11. HEPA. URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/HEPA>
12. Chto takoe HEPA-fil'tr: principy raboty i neochevidnye fakty. URL: <https://habr.com/ru/company/tion/blog/385461/>
13. HEPA-fil'try. URL: <https://tehno-parts.com.ua/shop/category/ventiliatsiia/filtry-dlia-ventiliatsii/hepa-filtry?gclid>

**Ryzhkov Vadim**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhia national university. ORCID: 0000-0002-0768-544X

**Belokon' Karina**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhia national university. ORCID: 0000-0003-2000-4052

**Manidina Eugene**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhia national university. ORCID: 0000-0003-4090-9991

**Troitska Olena**, associate professor, candidate of biological sciences, Zaporizhia national university. ORCID: 0000-0003-0214-5476

## OVERVIEW OF MODERN MEANS OF DUST PROTECTION IN METALLURGY

### Report 1. Filter materials

One of the most effective ways to protect an employee's body from industrial dust is to pass dust-laden air through a filter material. This method is used both in respirators and in filters for purifying air or industrial gases. The indicators characterizing the operation of filters are the coefficient of permeability, efficiency, time of protective action, resistance to inhalation and exhalation (for respirators), and others. The article describes modern materials for filtering gases, including air, their properties, advantages and disadvantages, and application features. For previously widely used materials based on perchlorovinyl, the cleaning efficiency decreases at air temperatures above 301 K and at high humidity. Instead of them, filtering materials based on ultra-thin fibers of a copolymer of styrene and acrylonitrile, as well as obtained from a polypropylene melt with an electrostatic charge, are proposed. For fine cleaning of gases, at elevated temperatures, filters are used from ceramics, fine-fiber wool from stainless steel, which have high strength and resistance to variable loads. Materials obtained from the melt of Forton PPS grade polyphenylene sulfide rubbers are effective. In Italy, for the first time in the world, casein fiber lanital was used.

The modern newest types of filters include HEPA (High Efficiency Particulate Air or High Efficiency Particulate Arrestance) filters with an efficiency of up to 99.995%. The filter is made of fibrous material (fiber diameter 0.65...6.5 microns, the distance between them is 10...40 microns). The operation of these filters is due to the processes of diffusion, inertia and engagement. Diffusion is caused by the phenomena of adhesion and autogenesis. Adhesion is the interaction of dust with the deposition surface, in our case with HEPA fibers. Due to the adhesion on clean fibers, the first layer of dust appears. Autogenesis, or sticking together, is the interaction of dust particles with each other. Due to the autogenic interaction, the particles continue to layer on top of each other, forming multilayer conglomerates on the fibers. The article discusses these processes, their influence on the efficiency of capturing particles of different sizes.

Key words: filtration, penetration coefficient, efficiency, filter material, HEPA filter

Стаття надійшла: 12.04.2021 р.

## НОТАТКИ

*Наукове видання*

# МЕТАЛУРГІЯ

2021  
Випуск 1

Технічне редагування  
Комп'ютерна верстка та макетування

*В.І. Іванов*  
*В.М. Очинський*



Г Е Л Ь В Е Т И К А  
В И Д А В Н И Ч И Й Д І М

WWW.HELVETICA.UA

Підписано до друку 25.06.2021 р. Формат 60x84/8.  
Папір офсетний. Гарнітура Times. Цифровий друк.  
Ум. друк. арк. 10,7. Наклад 300. Замовлення № 0521м-157.  
Віддруковано з готового оригінал-макета.

Видавництво і друкарня – Видавничий дім «Гельветика»  
69002, Україна, м. Запоріжжя, вул. Олександрівська, 84, оф. 414  
Тел.: +38 (048) 709 38 69, +38 (095) 934 48 28, +38 (097) 723 06 08  
E-mail: mailbox@helvetica.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
ДК № 6424 від 04.10.2018 р.