

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**Запорізький національний університет**

# **МЕТАЛУРГІЯ**

**Випуск 1**

**Видається з 1998 року**

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

**Засновник та видавець: Запорізький національний університет**



Видавничий дім  
«Гельветика»  
2023

*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 № 12 від 27.06.2023 р.)*

## РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

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

**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 (Падерборнський університет, м. Падерборн, Німеччина)

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

**Коваленко В.Л.**, д-р техн. наук, доцент, (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)

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

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

**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)

Головний редактор

**Скачков В.О.**, д-р. техн. наук, професор

Відповідальні секретарі

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

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

**Карпенко Г.В.**, канд. техн. наук, доцент

М 54 **МЕТАЛУРГІЯ** / Гол. ред. В. О. Скачков. – Запоріжжя : Видавничий дім «Гельветика», 2023. – Вип. 1. – 92 с.

**ISSN 2071-3789**

Розглянуто теоретичні та технологічні проблеми чорної і кольорової металургії: питання спікання залізородної шихти та твердого палива, удосконалення сталеплавильного виробництва, механізму формування структури металу за електрошлакового наплавлення у струмопідводному кристалізаторі, одержання композиційних електрохімічних покриття на основі нікелю, хрому, міді, цинку, благородних металів, а також аналізу методів синтезу тугоплавких сполук. Обговорено питання прокатного виробництва, металургійної теплотехніки, автоматизації виробничих процесів, а також охорони праці у металургійній промисловості.

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

Іл. 24. Табл. 21. Бібліогр. 140 назв.

УДК 669.1+669.2/8

ББК 34.3

© Автори статей, 2023

© Запорізький національний університет, 2023

## ЗМІСТ

<b>Габ А.І., Шахнін Д.Б., Малишев В.В., Нестеренко Т.М., Воляр Р.М.</b> Термодинамічні розрахунки взаємодії карбідів кремнію та бору з іонними розплавами.....	4
<b>Манідіна Є.А., Бєлоконь К.В., Румянцев В.Р., Гордиман О.М.</b> Особливості застосування радіоактивних ізотопів у пожежних датчиках.....	12
<b>Петрик О.А., Назаренко І.А., Петрик Б.В.</b> Методичні засади оцінювання режимів нагрівання металу у високотемпературних агрегатах, що впливають на якість продукції.....	17
<b>Габ А.І., Шахнін Д.Б., Малишев В.В., Нестеренко Т.М., Воляр Р.М., Зенковський П.Є.</b> Вивчення кислотно-основних властивостей боровмісних вольфраматних розплавів за рівноважних умов.....	25
<b>Скачков В.О., Бережна О.Р., Карпенко Г.В., Варченко Д.А.,</b> Низькотемпературні процеси одержання борвуглецевих композиційних матеріалів.....	32
<b>Ільїн С.В., Погребна Ю.С., Волков Є.В., Карпенко Г.В.</b> Розрахунок та використання котла-утилізатора у вітчизняній металургії для підвищення ефективності процесів тепломасообміну.....	42
<b>Воденнікова О.С., Воденнікова О.С., Рагалевиц А.О.</b> Процес корозії мідно-нікелевого сплаву в трубках конденсаторів другого контуру АЕС.....	48
<b>Румянцев В.Р., Манідіна Є.А., Шарапова Т.А., Савінов В.П.</b> Інноваційні засоби та технології техногенної безпеки.....	57
<b>Ільїн С.В., Саєнко Є.Є.</b> Дослідження роботи циклонно-вихорової камери згоряння газової печі.....	63
<b>Воденнікова О.С., Скідін І.Е., Воденнікова Л.В.</b> Технологія виготовлення ливарних моделей з використанням відходів деревообробного виробництва.....	73
<b>Григор'єв С.М., Скачков В.О., Бережна О.Р., Варченко Д.А., Гнатишак Р.В.</b> Техніко-економічні показники отримання лігатури прицензійних сплавів на основі техногенних відходів.....	85

**Габ Ангеліна Іванівна**, доцент, кандидат хімічних наук, доцент, Приватний заклад вищої освіти Міжнародний Європейський університет, м. Київ, ORCID: 0000-0003-3162-7159

**Шахнін Дмитро Борисович**, доцент, кандидат хімічних наук, доцент, Приватний заклад вищої освіти Міжнародний Європейський університет, м. Київ, ORCID: 0000-0001-9657-8621

**Малишев Віктор Володимирович**, професор, доктор хімічних наук, Приватний заклад вищої освіти Міжнародний Європейський університет, м. Київ, ORCID: 0000-0003-2756-3236

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

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

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ РОЗРАХУНКИ ВЗАЄМОДІЇ КАРБІДІВ КРЕМНІЮ ТА БОРУ З ІОННИМИ РОЗПЛАВАМИ

Для підтвердження концепції виникнення власного електрохімічного потенціалу та поверхневої провідності в карбідах силіцію та бору в результаті окисно-відновних процесів, які відбуваються на міжфазній межі напівпровідник-іонний розплав, виконано термодинамічне та корозійне вивчення поведінки дисперсних матеріалів карбідів силіцію і бору в йонних розплавах. Виконано термодинамічний аналіз можливих реакцій взаємодії карбідів силіцію та бору з оксигеновмісними сполуками елементів IV–VI груп. Розрахунки показали, що найбільш енергетично вигідним процесом буде окиснення силіцій карбіду до метасилікату чи оксиду силіцію та окиснення бор карбіду до метаборату або оксиду бору. Відновлення сполуки елемента VI групи і Карбону переважно відбуватиметься до виділення цього елемента у вільному стані або у вигляді оксиду елемента у проміжному ступені окиснення. За температур 900–1100 К карбіди силіцію та бору повинні активно взаємодіяти з усіма розглянутими сполуками. Оцінено значення корозії SiC дисперсності 400/315 та B<sub>4</sub>C дисперсності 315/250 у розплавах різного складу. Результати термодинамічного аналізу та вивчення хімічної поведінки карбідів кремнію та бору в різних розплавах показують, що при контакті з «м'якими» окисниками на межі поділу напівпровідник-розплав відбуваються редокс-процеси, виникає електрохімічна рівновага та просторовий поділ зарядів. При контакті із «сильними» окисниками спостерігається помітна корозія. Результати виконаних термодинамічних розрахунків дають змогу прогнозувати можливість керування потенціалами карбідів силіцію та бору в йонних розплавах та здійснення процесів електрохімічної металізації цих діелектриків тугоплавкими металами та їх карбідами. Зокрема, отримані результати використовуються для обґрунтування електроосадження гальванічних покриттів молібдену, вольфраму та їх карбідів з йонних розплавів.

Ключові слова: силіцій карбід, бор карбід, термодинамічні розрахунки, йонні розплави, корозія

*Вступ.* Карбіди силіцію та бору являють собою бінарні неорганічні сполуки силіцію та бору з карбоном. Одним з важливих застосувань цих карбідів є виробництво абразивних матеріалів та інструменту [1; 2]. Однією з переваг електроосадження тугоплавких металів та їх сполук з йонних розплавів є можливість нанесення покриттів на виробі складної конфігурації та дисперсні матеріали [3–5]. Відомо, що електроосадження металовмісних сполук на поверхню електропровідних абразивних матеріалів (зокрема, карбідів силіцію та бору) є ефективним засобом підвищення їх працездатності. Завдяки металізації значно покращуються такі експлуатаційні параметри

абразивних матеріалів, як коефіцієнт руйнівального навантаження, різальна здатність, електростатична активність, капілярність (змочуваність зв'язкою) та знижується їх питома витрата при виготовленні абразивного інструменту. Особливо помітним є цей ефект при осадженні покривів тугоплавких металів і їх карбідів [1; 2; 5].

Раніше було виявлено, що кристали алмазів при контакті з розплавами на основі вольфраматів, молібдатів, карбонатів лужних металів набувають властивостей, які уможливають нанесення на них гальванічних покривів [6]. В роботі [6] розвивається концепція виникнення власного електрохімічного потенціалу та поверхневої провідності в алмазу в результаті окисно-відновних процесів, які відбуваються на міжфазній межі діелектрик-іонний розплав. Природно було припустити, що виявлене явище не пов'язане зі структурними особливостями елемента Карбону, а носить загальний характер для багатьох діелектриків і напівпровідників. Для підтвердження цього припущення слід виконати термодинамічне, та корозійне вивчення поведінки дисперсних матеріалів карбідів силіцію і бору в йонних розплавах.

Дані про хімічну поведінку карбідів силіцію та бору в йонних розплавах дуже обмежені. Силіцій карбід окиснюється киснем за температури вище 1273 К, розкладається розплавами карбонатів, сульфатів, гідрокарбонатів лужних металів [7]. Бор карбід окиснюється киснем за температури вище 1373 К. При нагріванні  $B_4C$  з оксидами тугоплавких металів IV і VI груп вони відновлюються з утворенням відповідних боридів [7]. Враховуючи вищевикладене, перед проведенням корозійних і потенціометричних досліджень напівпровідникових матеріалів карбідів кремнію і бору в розплавах необхідно виконати термодинамічний аналіз можливих реакцій їх взаємодії з компонентами розплаву.

*Методика експерименту.* У виконаних дослідженнях використовували розрахунок вільної енергії Гіббса можливих реакцій взаємодії напівпровідників із компонентами іонного розплаву. Для знаходження  $\Delta G^\circ_T$  реакцій використовували дані щодо термодинамічних властивостей сполук [8–11].

Корозію дисперсних матеріалів карбідів силіцію та бору в розплавах різного складу оцінювали гравіметричним методом за втратою маси.

*Результати та їх обговорення.* Виконано термодинамічний аналіз можливих реакцій взаємодії силіцій карбиду з оксигеновмісними сполуками елементів IV–VI груп, які зазвичай використовують для зміни кислотно-основних властивостей розплаву, електроосадження молібдену і вольфраму, синтезу їх карбідів, боридів, силіцидів і сульфідів [12] (табл. 1).

Таблиця 1 – Реакції взаємодії силіцій карбиду SiC з оксигеновмісними сполуками елементів IV і VI груп

№ реакції	Реакція
1	$SiC + 3Na_2O = SiO_2 + CO + 6Na$
2	$SiC + 3CO_2 = SiO_2 + 4CO$
3	$SiC + 2CO_2 = SiO_2 + C + 2CO$
4	$SiC + CO_2 = SiO_2 + 2C$
5	$2SiC + 3CO_2 = 2SiO_2 + 3C + 2CO$
6	$SiC + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + 2C$
7	$3SiC + 4Na_2WO_4 = 3Na_2SiO_3 + 3CO_2 + 4W + Na_2O$
8	$SiC + 4Na_2W_2O_7 = SiO_2 + CO_2 + 4WO_2 + 4Na_2WO_4$
9	$3SiC + 4Na_2W_2O_7 = 3SiO_2 + 3CO_2 + 4W + 4Na_2WO_4$
10	$3SiC + 2Na_2W_2O_7 = 2Na_2SiO_3 + SiO_2 + 3CO_2 + 4W$
11	$SiC + 4WO_3 = SiO_2 + 4WO_2 + CO_2$

Закінчення таблиці 1

№ реакції	Реакція
12	$3\text{SiC} + 4\text{WO}_3 = 3\text{SiO}_2 + 4\text{W} + 3\text{CO}_2$
13	$3\text{SiC} + 4\text{Na}_2\text{MoO}_4 = 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{CO}_2 + 4\text{Mo} + \text{Na}_2\text{O}$
14	$\text{SiC} + 4\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 = \text{SiO}_2 + \text{CO}_2 + 4\text{MoO}_2 + 4\text{Na}_2\text{MoO}_4$
15	$3\text{SiC} + 4\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 = 3\text{SiO}_2 + 3\text{CO}_2 + 4\text{Mo} + 4\text{Na}_2\text{MoO}_4$
16	$3\text{SiC} + 2\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7 = 2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{SiO}_2 + 3\text{CO}_2 + 4\text{Mo}$
17	$\text{SiC} + 4\text{MoO}_3 = \text{SiO}_2 + 4\text{MoO}_2 + \text{CO}_2$
18	$3\text{SiC} + 4\text{MoO}_3 = 3\text{SiO}_2 + 4\text{Mo} + 3\text{CO}_2$
19	$3\text{SiC} + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 = 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4\text{S} + 3\text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$
20	$3\text{SiC} + 4\text{Na}_2\text{CrO}_4 = 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{CO}_2 + 4\text{Cr} + \text{Na}_2\text{O}$
21	$3\text{SiC} + 8\text{Na}_2\text{CrO}_4 = 3\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3\text{CO}_2 + 4\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5\text{Na}_2\text{O}$
22	$\text{SiC} + 4\text{SO}_3 = \text{SiO}_2 + 4\text{SO}_2 + \text{CO}_2$
23	$3\text{SiC} + 4\text{SO}_3 = 3\text{SiO}_2 + 4\text{S} + 3\text{CO}_2$
24	$3\text{SiC} + 4\text{CrO}_3 = 3\text{SiO}_2 + 4\text{Cr} + 3\text{CO}_2$
25	$3\text{SiC} + 8\text{CrO}_3 = 3\text{SiO}_2 + 4\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2$

Розрахунки показали, що найбільш енергетично вигідним процесом буде окиснення силіцій карбїду до метасилікату чи оксиду силіцію. Відновлення сполуки елемента VI групи і карбону переважно відбуватиметься до виділення цього елемента у вільному стані або у вигляді оксиду елемента у проміжному ступені окиснення. З табл. 2 випливає, що за температур 900–1100 К силіцій карбїд повинен активно взаємодіяти з усіма розглянутими сполуками, тобто. кородувати. Тому для застосування розплавлених систем з метою електроосадження та синтезу необхідний підбір порівняно «м'яких» окисників, для яких, з одного боку, корозія практично не спостерігається ( $|\Delta G|$  дуже мале), з іншого боку, повинні відбуватися редокс-процеси на межі поділу. За даними табл. 1 та 2 можна скласти ряд за зростанням окисної здатності розглянутих сполук по відношенню до силіцій карбїду:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ .

Таблиця 2 – Температурна залежність стандартної вільної енергії Гіббса ( $\Delta G^\circ$ ) реакцій взаємодії силіцій карбїду SiC з оксигеновмісними сполуками елементів IV і VI груп

№ реакції	$\Delta G^\circ$ , кДж				
	298 К	900 К	1000 К	1100 К	1200 К
1	217,35	9,90	-23,34	-55,58	-101,96
2	-148,25	-259,65	-278,06	-296,37	-327,68
3	-268,32	-272,65	-273,50	-274,34	-281,73
4	-388,40	-285,66	-268,94	-252,30	-235,78
5	-656,72	-558,31	-542,43	-526,64	-517,51
6	-348,44	-325,32	-320,75	-316,02	-307,56
7	-32,46	-307,54	-330,87	-346,61	-365,71
8	-163,36	-206,10	-239,50	-263,50	-271,63
9	-382,22	-661,16	-731,38	-791,67	-835,65
10	-324,64	-599,17	-645,57	-683,16	-714,29
11	-256,35	-335,36	-347,53	-359,26	-370,66
12	-475,20	-790,43	-839,41	-887,43	-934,68
13	-331,90	-592,48	-616,16	-632,91	-652,92
14	-494,95	-544,90	-576,29	-616,24	-638,99
15	-716,95	-995,11	-1061,98	-1136,82	-1193,79
16	-641,73	-908,62	-953,51	-998,89	-1036,96



Закінчення таблиці 2

№ реакції	$\Delta G^\circ$ , кДж				
	298 К	900 К	1000 К	1100 К	1200 К
17	-637,11	-709,93	-721,01	-727,04	-718,95
18	-859,11	-1160,15	-1206,70	-1247,61	-1273,75
19	-674,45	-1019,25	-1099,56	-1179,06	-1192,20
20	-812,69	-1014,23	-1039,19	-1060,75	-1110,78
21	-1625,81	-1714,72	-1715,29	-1709,56	-1760,79
22	-893,57	-953,54	-1040,88	-1061,47	-1081,99
23	-2047,33	-1922,74	-2006,48	-2023,51	-2040,55
24	-1511,60				
25	-3727,43				

Оцінено значення корозії SiC дисперсності 400/315 у розплаві NaCl-KCl-CO<sub>2</sub> (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) при 1023 К. У розплавах NaCl-KCl, NaCl-KCl-CO<sub>2</sub>, NaCl-KCl-10 мол.% Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) корозії, зміни зовнішнього вигляду та хімічного складу поверхні не спостерігали. При додаванні до розплаву сильніших окисників Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) > 10 мол.%, Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> навіть у кількості до 5 мол. % спостерігається або корозія SiC (у випадку Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 1.67–1.99 г·м<sup>-2</sup>·год<sup>-1</sup>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 3.43–3.93 г·м<sup>-2</sup>·год<sup>-1</sup>), або взаємодія SiC з утворенням Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (при взаємодії з Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) або металізація зерна діелектрика тугоплавким металом (при вмісті Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>) в розплаві NaCl-KCl-10 мол.% або в розплаві Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>).

Виконано термодинамічний аналіз можливих реакцій взаємодії бор карбіду з оксигеновмісними сполуками елементів IV–VI груп (табл. 3), які зазвичай використовують для зміни кислотно-основних властивостей розплаву, електроосадження та синтезу карбідів і боридів тугоплавких металів [12].

Таблиця 3 - Реакції взаємодії бор карбіду B<sub>4</sub>C з оксигеновмісними сполуками елементів IV і VI груп

№ реакції	Реакція
1	$3B_4C + 8Cr_2O_3 = 6B_2O_3 + 16Cr + 3CO_2$
2	$3B_4C + 16CrO_3 = 6B_2O_3 + 8Cr_2O_3 + 3CO_2$
3	$3B_4C + 8Na_2CrO_4 = 12NaBO_2 + 8Cr + 3CO_2 + 2Na_2O$
4	$3B_4C + 16Na_2CrO_4 = 12NaBO_2 + 8Cr_2O_3 + 3CO_2 + 10Na_2O$
5	$B_4C + 8Na_2MoO_4 = 4NaBO_2 + 8MoO_2 + CO_2 + 6Na_2O$
6	$3B_4C + 8Na_2MoO_4 = 12NaBO_2 + 8Mo + 3CO_2 + 2Na_2O$
7	$B_4C + 4Na_2Mo_2O_7 = 4NaBO_2 + 8MoO_2 + CO_2 + 2Na_2O$
8	$B_4C + 8Na_2Mo_2O_7 = 8Na_2MoO_4 + 8MoO_2 + CO_2 + 2B_2O_3$
9	$3B_4C + 4Na_2Mo_2O_7 = 8NaBO_2 + 8Mo + 3CO_2 + 2B_2O_3$
10	$3B_4C + 8Na_2Mo_2O_7 = 8Na_2MoO_4 + 8Mo + 3CO_2 + 6B_2O_3$
11	$B_4C + 8MoO_3 = 8MoO_2 + CO_2 + 2B_2O_3$
12	$3B_4C + 8MoO_3 = 8Mo + 3CO_2 + 6B_2O_3$
13	$B_4C + 8Na_2WO_4 = 4NaBO_2 + 8WO_2 + CO_2 + 6Na_2O$
14	$3B_4C + 8Na_2WO_4 = 12NaBO_2 + 8W + 3CO_2 + 2Na_2O$
15	$B_4C + 4Na_2W_2O_7 = 4NaBO_2 + 8WO_2 + CO_2 + 2Na_2O$
16	$B_4C + 8Na_2W_2O_7 = 8Na_2WO_4 + 8WO_2 + CO_2 + 2B_2O_3$
17	$3B_4C + 4Na_2W_2O_7 = 8NaBO_2 + 8W + 3CO_2 + 2B_2O_3$
18	$3B_4C + 8Na_2W_2O_7 = 8Na_2WO_4 + 8W + 3CO_2 + 6B_2O_3$
19	$B_4C + 8WO_3 = 8WO_2 + CO_2 + 2B_2O_3$
20	$3B_4C + 8WO_3 = 8W + 3CO_2 + 6B_2O_3$

Закінчення таблиці 3

№ реакції	Реакція
21	$B_4C + 7Na_2CO_3 = 8CO + 4NaBO_2 + 5Na_2O$
22	$B_4C + 4Na_2CO_3 = 4C + CO_2 + 4NaBO_2 + 2Na_2O$
23	$B_4C + 3Na_2CO_3 = 4C + 4NaBO_2 + Na_2O$
24	$B_4C + 6CO_2 = 2B_2O_3 + C + 6CO$
25	$B_4C + 8Na_2SO_4 = 4NaBO_2 + CO_2 + 8SO_2 + 6Na_2O$
26	$3B_4C + 8Na_2SO_4 = 12NaBO_2 + CO_2 + 8S + 2Na_2O$
27	$B_4C + 8SO_3 = 2B_2O_3 + CO_2 + 8SO_2$
28	$3B_4C + 8SO_3 = 6B_2O_3 + CO_2 + 8S$

У таблиці наведено реакції у порядку збільшення термодинамічної ймовірності їхнього перебігу. Розрахунки показали, що найбільш енергетично вигідним є процес окиснення карбіду бору до метаборату або оксиду бору. Відновлення сполуки карбону та елемента VI групи переважно відбуватиметься до виділення цього елемента у вільному стані або у вигляді оксиду елемента у проміжному ступені окиснення.

Таблиця 4 – Температурна залежність стандартної вільної енергії Гіббса ( $\Delta G^\circ$ ) реакцій взаємодії бор карбіду  $B_4C$  з оксигеновмісними сполуками елементів IV і VI груп

№ реакції	$\Delta G^\circ/\text{кДж}$				
	298 К	900 К	1000 К	1100 К	1200 К
1	255,64	-58,95	-109,65	-161,88	-216,06
2	-8607,68				
3	-3242,70	-3152,73	-3155,25	-3151,06	-3204,35
4	-4868,94	-4553,70	-4507,45	-4448,67	-4504,37
5	179,51	259,30	295,67	344,31	385,05
6	-2281,12	-2309,24	-2309,18	-2295,38	-2288,62
7	-909,35	-832,28	-836,83	-843,72	-837,48
8	-1374,18	-1359,58	-1404,85	-1467,94	-1497,26
9	-2745,94	-2836,54	-2877,20	-2919,59	-2948,39
10	-2586,20	-2799,57	-2880,77	-2979,98	-3045,41
11	-1658,49	-1689,65	-1694,29	-1689,52	-1657,19
12	-2871,04	-3129,64	-3170,20	-3201,56	-3205,34
13	772,10	838,90	878,61	932,12	977,91
14	-1682,24	-1739,34	-1738,61	-1722,78	-1705,17
15	-281,47	-203,67	-208,62	-197,08	-173,70
16	-711,00	-681,97	-731,33	-762,45	-762,55
17	-2111,77	-2217,64	-2261,32	-2288,14	-2297,03
18	-1917,26	-2131,67	-2219,56	-2289,68	-2329,15
19	-896,97	-940,51	-947,32	-953,97	-960,60
20	-2103,23	-2390,21	-2435,62	-2481,21	-2527,20
21	617,13	-23,44	-133,29	-241,70	-358,92
22	-686,86	-645,42	-646,29	-646,56	-631,83
23	-1340,53	-1129,66	-1103,95	-1078,16	-1037,61
24	-800,85	-802,09	-803,82	-806,15	-809,04
25	1357,93	443,73	288,67	134,95	113,99
26	-2177,41	-2371,19	-2484,13	-2595,57	-2574,90
27	-2171,41	-2176,86	-2334,04	-2358,39	-2383,26
28	-5247,49	-4654,82	-4769,76	-4753,36	-4738,93



З таблиці 4 випливає, що за 900...1200 К бор карбід повинен активно взаємодіяти майже з усіма сполуками. Порівняння з даними, отриманими для силіцій карбиду, показує його більшу хімічну активність. Тому підбір «м'яких» окисників з  $G \rightarrow 0$  та обов'язковим перебігом редокс-процесів межі поділу фаз напівпровідник-розплав буде у цьому разі складнішим. Оцінено величини корозії  $B_4C$  дисперсності 315/250 у розплавах  $NaCl-KCl-CO_2$  ( $Na_2CO_3$ ,  $Na_2WO_4$ ,  $Na_2MoO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ) при 1023 К. В розплавах  $NaCl-KCl$ ,  $NaCl-KCl-CO_2$  (барботаж),  $NaCl-KCl-5\%$  (мол.)  $Na_2WO_4$  ( $Na_2MoO_4$ ) зміни зовнішнього вигляду та хімічного складу поверхні зерен не спостерігали, маса зразка в контейнері лишається сталою. При введенні в розплав сильніших окисників  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2WO_4(Na_2MoO_4) > 5\%$  (мол.),  $Na_2CrO_4$ ,  $Na_2SO_4$  навіть у кількості до 2.5% (мол.) спостерігається або корозія  $B_4C$  (у разі використання  $Na_2CO_3$  вона становила  $5.03-5.97 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$ ,  $Na_2SO_4 - 7.41-7.86 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$ ), або взаємодія  $B_4C$  з утворенням  $Cr_2O_3$  (при взаємодії з  $Na_2CrO_4$ ) або металізація зерна вольфрамом (молібденом) (при вмісті  $Na_2WO_4$  ( $Na_2MoO_4$ ) в розплаві  $> 5\%$  (мол.)).

#### Висновки.

1. Результати термодинамічного аналізу та вивчення хімічної поведінки карбідів кремнію та бору в різних розплавах показують, що при контакті з «м'якими» окисниками на межі поділу напівпровідник-розплав відбуваються редокс-процеси, виникає електрохімічна рівновага та просторовий поділ зарядів. При контакті із «сильними» окисниками спостерігається помітна корозія.

2. Результати виконаних термодинамічних розрахунків дають змогу прогнозувати можливість керування потенціалами карбідів силіцію та бору в йонних розплавах та здійснення процесів електрохімічної металізації цих діелектриків тугоплавкими металами та їх карбідами.

#### Бібліографічний перелік

1. Швець С.В. Металорізальні інструменти. Суми: СДУ, 2019. 272 с. ISBN 978-966-657-780-4.
2. Клименко В.М., Шиліна О.П., Осадчук А.Ю., Клименко В.М. Технологія конструкційних матеріалів. Вінниця: Універсум, 2008. 173 с. ISBN 978-966-641-260-0.
3. Janz G.J. Molten salts Handbook. Elsevier Science. 2013. 602 p. ISBN 978-0-323-14483-4.
4. Малишев В.В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в йонних розплавах. Київ: Університет «Україна», 2004. 326 с. ISBN 966-7979-52-0.
5. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts. *J. Appl. Electrochemistry*. 2002. Vol. 32. No. 5. P. 573–579. DOI: 10.1023/A:1016544524468
6. Shapoval V.I., Kushkhov K.B., Malyshev V.V. et al. Deposition of molybdenum carbide on the surface of diamonds by electrolysis of ionic melts. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1986. Vol. 25. P. 567–569. DOI: 10.1007/BF00792362
7. Cheremisinoff N.P. Industrial Solvents Handbook, Revised and Expanded. Boca Raton: CRC Press, 2003. 344 p. ISBN 978042921357. DOI: 10.1201/9780203911334
8. NIST-JANAF Thermochemical Tables / Malcolm W. Chase Jr. (ed.). *Anal. Chem.* 1999. Vol. 71. Iss. 5. 218A. 1952 p. DOI: 10.1021/ac991732g
9. Lucke C.E. Handbook of Thermodynamic Tables and Diagrams. Forgotten Books. 256 p. ISBN: 978-0484660105.
10. Воловик Л.С., Ковалевська Є.І., Манк В.В. та ін. Фізична хімія. Київ: ІНКОС, 2007. 496 с.
11. Волков А.І. Довідник з фізичної хімії. Таблиці термічних констант. Київ: Академія, 2016. 362 с. ISBN 978-985-7139-47-7.
12. Onischenko V.A., Soloviev V.V., Chernenko L.A., Malyshev V.V. Acidic-basic interactions of tungstate melts based on tungsten electroplating out of them. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)*. 2014. Vol. 45. No. 11. P. 1030–1038. doi: 10.1002/mawe.201400222

### References

1. Shvets S.V. Metalorizalny tools. Sumi : SDU, 2019. 272 p. ISBN 978-966-657-780-4.
2. Klimenko V.M., Shilina O.P., Osadchuk A.Yu., Klimenko V.M. Technology of construction materials. Vinnitsa : Universum, 2008. 173 p. ISBN 978-966-641-260-0.
3. Janz G.J. Molten salts Handbook. Elsevier Science. 2013. 602 p. ISBN 978-0-323-14483-4.
4. Malishev V.V. High-temperature electrochemistry and electrodeposition of metals IV-VIA groups and spoluk in ionic melts. Kiev : University "Ukraine", 2004. 326 p. ISBN 966-7979-52-0.
5. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts. *J. Appl. Electrochemistry*. 2002. Vol. 32. No. 5. P. 573–579. DOI: 10.1023/A:1016544524468.
6. Shapoval V.I., Kushkhov K.B., Malyshev V.V. et al. Deposition of molybdenum carbide on the surface of diamonds by electrolysis of ionic melts. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1986. Vol. 25. P. 567–569. DOI: 10.1007/BF00792362
7. Cheremisinoff N.P. Industrial Solvents Handbook, Revised and Expanded. Boca Raton : CRC Press, 2003. 344 p. ISBN 978042921357. DOI: 10.1201/9780203911334
8. NIST-JANAF Thermochemical Tables / Malcolm W. Chase Jr. (ed.). *Anal. Chem.* 1999. Vol. 71. Iss. 5. 218A. 1952 p. DOI: 10.1021/ac991732g
9. Lucke C.E. Handbook of Thermodynamic Tables and Diagrams. Forgotten Books. 256 p. ISBN: 978-0484660105.
10. Volovik L.S., Kovalevska E.I., Mank V.V. and others. Physical chemistry. Kiev : INKOS, 2007. 496 p.
11. Volkov A.I. Doctor of Physical Chemistry. Tables of thermal constants. Kiev : Academy, 2016. 362 p. ISBN 978-985-7139-47-7.
12. Onischenko V.A., Soloviev V.V., Chernenko L.A., Malyshev V.V. Acidic-basic interactions of tungstate melts based on tungsten electroplating out of them. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)*. 2014. Vol. 45. No. 11. P. 1030–1038. DOI: 10.1002/mawe.201400222

**Gab Angelina**, associate professor, candidate of chemical sciences, associate professor, International European University, Kyiv, ORCID: 0000-0003-3162-7159

**Shakhnin Dmytro**, associate professor, candidate of chemical sciences, associate professor, International European University, Kyiv, ORCID: 0000-0001-9657-8621

**Malyshev Viktor**, professor, doctor of chemical sciences, International European University, Kyiv, International European University, Kyiv, ORCID: 0000-0003-2756-3236

**Nesterenko Tetiana**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0001-7900-8512

**Volyar Roman**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-3182-2536

### HERMODYNAMIC CALCULATIONS OF THE INTERACTION OF SILICON AND BORON CARBIDES WITH IONIC MELTS

To confirm the concept of the occurrence of intrinsic electrochemical potential and surface conductivity in silicon and boron carbides as a result of redox processes occurring at the semiconductor-ionic melt interface, a thermodynamic and corrosion study of the behavior of dispersed silicon and boron carbides materials in ionic melts was performed. A thermodynamic analysis of possible reactions of the interaction of silicon and boron carbides with oxygen-containing compounds of groups IV–VI elements was performed. Calculations showed that the most energetically beneficial process will be the oxidation of silicon carbide to metasilicate or silicon oxide, as well as the oxidation of boron carbide to metaborate or boron oxide. The reduction of the compound of the VI group element and Carbon will preferably take place before the release of this element in the free state or in the form of an oxide of the element in an intermediate state of oxidation. At temperatures of 900–1100 K,

---

silicon and boron carbides should actively interact with all the considered compounds. The rate of corrosion of SiC of 400/315 dispersion value and of B<sub>4</sub>C of 315/250 dispersion value in melts of different composition was evaluated. The results of thermodynamic analysis and of the study of the chemical behavior of silicon and boron carbides in various melts show that, at the semiconductor-melt interface in contact with “soft” oxidants, redox processes take place, as well as electrochemical equilibrium and spatial separation of charges occur. In contact with “strong” oxidants, noticeable corrosion is observed. The results of the performed thermodynamic calculations make it possible to predict the possibility of controlling the potentials of silicon and boron carbides in ionic melts and of the implementation of processes of electrochemical metallization of these dielectrics with refractory metals and their carbides. In particular, the obtained results are used to substantiate the electrodeposition of galvanic coatings of molybdenum, tungsten and their carbides from ionic melts.

Keywords: silicon carbide, boron carbide, thermodynamic calculations, ionic melts, corrosion

Стаття надійшла до редакції 09.05.2023 р.

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

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

**Румянцев Владислав Ростиславович**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID 0000-0002-4404-3454

**Гордиман Олександр Михайлович**, студент кафедри металургійних технологій, екології та техногенної безпеки, Запорізький національний університет

## ОСОБЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ РАДІОАКТИВНИХ ІЗОТОПІВ У ПОЖЕЖНИХ ДАТЧИКАХ

Деякі роботи у промисловості пов'язані з використанням джерел іонізуючого випромінювання як у вигляді радіоактивних ізотопів кобальту, плутонію, америцію, цезію тощо, так й із застосуванням спеціальних приладів на кшталт рентгенівських трубок або прискорювачів елементарних часток. Хоча частка цих робіт є незначною у загальному обсязі виробництва, само по собі поводження з джерелами іонізуючого випромінювання, радіоактивними речовинами, потребує особливої уваги, ретельного дотримання правил безпеки, використання, за потребою, засобів індивідуального захисту та безпечної утилізації відпрацьованих пристроїв. У статті зі всього комплексу видів діяльності такого типу відокремлено застосування трансуранових ізотопів у пожежних сповіщувачах (датчиках). Наданий порівняльний аналіз з точки зору радіаційної безпеки основних ізотопів, що використовуються у датчиках – плутонію-239 і америцію-241. Встановлено, що пробіг альфа-часток у повітрі при розпаді плутонію складає 56 мм, а при розпаді америцію – 61 мм, що порівняно з розмірами сповіщувача 1151E (діаметр 108 мм, висота 43 мм). Крім того, альфа-промені мають дуже низьку проникну здібність – кілька десятків мікрометрів у тканинах організму. Активність плутонію у сповіщувачі ИФТП значно більше, ніж америцію 1151E – у 570 разів. Однак, з точки зору утилізації, довгоживучий Pu-239 являє проблему, тому його більш доцільно замінити на Am-241. Зазначено, що небезпека застосування америцію – його відносна велика розчинність у воді, але потраплення америцію від пожежного датчика у воду у значній кількості при нормальній експлуатації є мало імовірним. Зроблено висновок, що застосування радіоізотопних пожежних датчиків при правильній експлуатації є цілком безпечним, проте більш доцільно використовувати ізоотоп америцію.

Ключові слова: радіаційна безпека, пожежні датчики, плутоній, америцій

*Вступ.* Металургійні та машинобудівні підприємства, що розташовані у нашому регіоні, не належать до об'єктів підвищеної небезпеки з точки зору радіаційної безпеки. Але деякі види робіт передбачують застосування джерел іонізуючого випромінювання у вигляді радіоактивних речовин або спеціальних пристроїв. До таких робіт можна віднести контроль брухту на наявність радіоактивного забруднення, використання джерел гамма-випромінювання з метою виявлення внутрішніх дефектів у металічних виробках, застосування іонізуючого випромінювання у КВП та пожежних сповіщувачах. Останні широко застосовуються не тільки у промисловості, а також у закладах торгівлі, освіти, офісах тощо. Тому доцільно розглянути безпечність застосування саме цих пристроїв.

*Аналіз останніх досліджень та публікацій.* У промисловості застосовують різні види пожежних датчиків. За типом сигналу, на який реагує датчик, їх поділяють на теплові, димові, газові, датчики полум'я і комбіновані.

За принципом виявлення пожежі автономні димові пожежні сповіщувачі поділяють на два типи: оптико-електронні та радіоізотопні.

Радіоізотопні (іонізаційні) димові пожежні сповіщувачі (СП) автоматично виявляють загоряння по появі диму і передають сигнал на пульт охорони. Вони розпізнають навіть незначні відхилення в атмосфері.

Їх перевага – високий ступінь захищеності. Їх встановлюють, коли монтаж інших сповіщувачів неможливий через жорстких умов (екстремальні температури, як в металургійних цехах, вологість). СП розрахований на безперервний режим роботи. Він складається з двох відсіків. У верхньому встановлена плата підсилювача, в нижньому – блок іонізаційних камер (робоча і компенсаційна). Робоча іонізаційна камера через отвори в корпусі сполучається з повітрям. У компенсаційну камеру доступ продуктів горіння утруднений. У кожній камері встановлено джерело альфа-випромінювання [1].

Дія датчика заснована на зменшенні струму іонізаційної камери при попаданні в неї продуктів горіння. При попаданні в робочу камеру аерозолі або продуктів горіння спрацьовує електроніка сповіщувача, що формує стрибок струму, який відповідає сигналу «Пожежа». Він подається на керуючу автоматику, яка запускає протипожежну сигналізацію, і/або систему пожежогасіння.

Джерелом випромінювання у сповіщувачів ИФТП є радіоактивний ізотоп Pu-239 активністю не більше 21 МБк [1], у сповіщувачів 1151E (рис. 1) – Am-241 [2].



Рисунок 1 – Радіоізотопний сповіщувач 1151E

*Формулювання мети дослідження.* Завжди застосування радіоактивних речовин викликає відповідні ризики впливу іонізуючого випромінювання на організм людини. Широке застосування радіоізотопних сповіщувачів, наявність у них джерел випромінювання і можливість пошкодження внаслідок аварії чи пожежі викликає питання: наскільки вони безпечні?

За мету даного дослідження було поставлено з'ясування ступеню радіоекологічної небезпеки того чи іншого радіоактивного ізотопу, що застосовуються у сповіщувачах та визначити найприйнятніший з них.

*Виклад основного матеріалу.* Взагалі, у промислових пожежних датчиках застосовуються в основному ізотопи плутонію та америцію. Їх характеристика надана у табл. 1.

Таблиця 1 – Властивості ізоотопів, застосованих у пожежних датчиках [3–5]

Параметр	Ізотоп	
	Pu-239	Am-241
Період напіврозпаду, р.	24110	433
Питома активність, ТБк/кг	2,3	127
Основний тип розпаду	$\alpha$	$\alpha$
Енергія $\alpha$ -часток, МеВ	5,16	5,49



Пробіг альфа-часток у повітрі при температурі 15°C і тиску 101,3 кПа можна розрахувати за формулою, м:

$$d = 4,76 \cdot 10^{-3} \sqrt{E^3}, \quad (1)$$

де  $E$  – енергія часток у Ме В.

Використовуючи цю формулу, знаходимо, що пробіг альфа-часток у повітрі при розпаді плутонію складає 56 мм, а при розпаді америцію – 61 мм, що порівняно з розмірами сповіщувача 1151Е (діаметр 108 мм, висота 43 мм [2]). Крім того, альфа-проміні мають дуже низьку проникну здібність – кілька десятків мікрометрів у тканинах організму. Але при розпаді америцію утворюється нептуній за схемою:



Нептуній-237 також є альфа-активним ізотопом і, у свою чергу, розкладається з утворенням протактинію:



Енергія альфа-часток при цьому розпаді 4,77–4,79 Ме В. Довжина пробігу у повітрі складає близько 50 мм. Розпад нептунію супроводжується гамма-випромінюванням з енергією до 0,28 Ме В. Це гамма-проміні з довжиною хвилі 4,4 пм.

Америцій в димовому сповіщувачі зменшується і включає близько 3% нептунію через 19 років і близько 5% через 32 роки. Кількість америцію в типовому новому димовому сповіщувачі становить 0,29 мкг з активністю 37 кБк [6].

Питома активність нептунію складає 26 ГБк/кг [7], що приблизно у 4900 разів менше, ніж питома активність америцію, тобто з часом загальна активність радіонуклідів у датчику зменшується. Період напіврозпаду нептунію-237 більше 2 млн років [7], тому активність його дочірнього нукліду, протактинію, можна не враховувати.

Гамма-кванти, що утворюються при розпаді нептунію, мають велику проникну здібність. Проте, зважаючи на мікроскопічну кількість цього ізотопу у датчику і великий період напіврозпаду, можна стверджувати, що потужність експозиційної та поглиненої доз у повітрі навіть близько від сповіщувача буде незначною.

Активність плутонію у сповіщувачі ИФТП значно більше, ніж америцію 1151Е – у 570 разів. Плутоній розпадається за схемою [8]:



У свою чергу, уран при розпаді перетворюється на торій:



Питома активність урану-235 складає близько 80 МБк/кг, що майже у 30 тис. разів менше, ніж у вихідного ізотопу плутонію. Період напіврозпаду урану-235 більше 700 млн років. Тому випромінювання цього дочірнього ізотопу можна не враховувати.

Однак, з точки зору утилізації, довгоживучий Pu-239 являє проблему, тому його більш доцільно замінити на Am-241. Ще одна небезпека застосування америцію – його відносна велика (у порівнянні з плутонієм) розчинність у воді. Тому він має більш велику рухливість в навколишньому середовищі ніж плутоній. При надходженні америцію-241 через органи дихання відзначається, що ізотоп швидко переміщається з легких в кров і має здатність до накопичення в скелеті і печінці людини.

Встановлено, що америцій-241 може надходити в організм і через шкіру. Так на дослідах з поросятами було встановлено, що близько 0,02% Am-241 від нанесеного на шкіру надходить в організм тварини. При пошкодженні шкірних покривів спостерігається різке збільшення всмоктування – у 100–250 разів [5; 6].



Основними органами депонування америцію в організмі тварин і людини є скелет, печінка і нирки. На рівні відкладення радіонукліда в цих органах впливають хімічна форма сполуки, стан, вік тварин (людини).

Гранично допустима концентрація америцію-241 у повітрі складає  $4 \cdot 10^{-4}$  Бк/м<sup>3</sup>, у питній воді – 1000 Бк/м<sup>3</sup>. Так як у сповіщувачі активність ізотопу дорівнює 37000 Бк, потрапляння такої кількості у воду, а тим більше, у повітря, є досить небезпечним.

Коли можливе потрапляння у навколишнє середовище небезпечної кількості Am-241? Америцій не є летючою речовиною. Сам ізотоп реагує із сухим повітрям дуже повільно і покривається плівкою оксиду, що не розчиняється у воді, а розчиняється у соляній та азотній кислотах. У воді розчиняються хлориди та нітрати тривалентного америцію [5, 6].

Таким чином, потрапляння америцію від пожежного датчика у повітря або воду у значущій кількості при нормальній експлуатації здається мало імовірним.

Є імовірність небезпеки при руйнуванні датчика внаслідок пожежі під дією високих температур. Температура плавлення америцію 1175 °С [5]. При деяких пожежах така температура може бути досягнута.

### Бібліографічний перелік

1. Пожарные извещатели. ИФТП. URL: <https://iftp.ru/cat/Pozharnye-izveshateli/> (дата звернення: 15.11.2022).
2. 1151E – Дымовой радиоизотопный извещатель. *TECHPORTAL*. URL: <http://www.techportal.ru/material/?id=765> (дата звернення: 15.11.2022).
3. Audi G., Bersillon O., Blachot J., Wapstra A.H. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties. *Nuclear Physics*. 2003. Vol. 729. P. 3–128.
4. Василенко И.Я. Радиоактивный цезий. *Природа*. 1999. № 3. С. 70–76.
5. Радиоактивные вещества. Америций. URL: <http://surl.li/hpgdp> (дата звернення: 17.11.2022).
6. Америций-241. URL: <https://gaz.wiki/wiki/ru/Americium-241> (дата звернення: 17.11.2022).
7. Нептуній-237. URL: <https://znaimo.com.ua/Нептуній-237> (дата звернення: 17.11.2022).
8. Плутоній-239. URL: <http://surl.li/hpgcm> (дата звернення: 25.11.2022).

### References

1. Fire detectors. IFTP. URL: <https://iftp.ru/cat/Pozharnye-izveshateli/> (accessed 15.11.2022).
2. 1151E – Dymovoy radioizotopnyy izveshchatel'. *TECHPORTAL*. URL: <http://www.techportal.ru/material/?id=765> (accessed 15.11.2022).
3. Audi G., Bersillon O., Blachot J., Wapstra A.H. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties. *Nuclear Physics*. 2003. Vol. 729. P. 3–128.
4. Vasilenko I.Ya. Radioaktivnyy tseziy. *Priroda*. 1999. Vol. 3. С. 70–76.
5. Radioaktivnyye veshchestva. Ameritsiy. URL: <http://surl.li/hpgdp> (accessed 17.11.2022).
6. Ameritsiy-241. URL: <https://gaz.wiki/wiki/ru/Americium-241>. (accessed 17.11.2022).
7. Neptune-237. URL: <https://znaimo.com.ua/Нептуній-237> (accessed 17.11.2021).
8. Plutony-239. URL: <http://surl.li/hpgcm> (accessed 25.11.2022).

**Manidina Yevheniia**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-4090-9991

**Belokon Karina**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID 0000-0003-2000-4052

**Rumyantsev Vladislav**, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID 0000-0002-4404-3454

**Hordyman Oleksandr**, student of the department of metallurgical technologies, ecology and man-made safety, Zaporizhzhia National University

### APPLICATION OF RADIOACTIVE ISOTOPES IN FIRE DETECTORS

Some works in industry are associated with the use of sources of ionizing radiation, both in the form of radioactive isotopes of cobalt, plutonium, americium, cesium, etc., and with the use of special devices such as X-ray tubes or particle accelerators. Although the share of these works is insignificant in the total volume of production, the handling of sources of ionizing radiation, radioactive substances, in itself requires special attention, careful observance of safety rules, use, if necessary, of personal protective equipment and safe disposal of used devices. In the article, the use of transuranium isotopes in fire detectors (sensors) is separated from the entire complex of activities of this type. A comparative analysis is provided from the point of view of radiation safety of the main isotopes used in sensors – plutonium-239 and americium-241. It was established that the distance of alpha particles in the air during the decay of plutonium is 56 mm, and during the decay of americium – 61 mm, which compares with the dimensions of the detector 1151E (diameter 108 mm, height 43 mm). In addition, alpha rays have a very low penetrating ability – several tens of micrometers in body tissues. The activity of plutonium in the IFTP detector is much greater than that of americium 1151E – 570 times. However, from the point of view of disposal, the long-lived Pu-239 presents a problem, so it is more appropriate to replace it with Am-241. It is noted that the danger of using americium is its relatively high solubility in water, but it is unlikely that americium from a fire detector will enter the water in a significant amount during normal operation. It was concluded that the use of radioisotope fire detectors with proper operation is quite safe, but it is more appropriate to use the isotope americium.

Keywords: radiation safety, fire detectors, plutonium, americium

Стаття надійшла до редакції 03.06.2023 р.

УДК 697.133

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-1-03>

**Петрик Олексій Анатолійович**, кандидат технічних наук, Національний університет «Запорізька політехніка», ORCID: 0000-0002-5824-6287

**Назаренко Ірина Анатоліївна**, кандидат технічних наук, Національний університет «Запорізька політехніка», ORCID: 0000-0003-4200-4424

**Петрик Богдан В'ячеславович**, студент, Національний університет «Запорізька політехніка», ORCID: 0000-0002-9528-4610

## **МЕТОДИЧНІ ЗАСАДИ ОЦІНЮВАННЯ РЕЖИМІВ НАГРІВАННЯ МЕТАЛУ У ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ АГРЕГАТАХ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ЯКІСТЬ ПРОДУКЦІЇ**

В статті розглянуто методичні засади оцінювання режимів нагрівання металу у високотемпературних агрегатах, що впливають на якість продукції. Розглянуто основні фактори, які впливають на якість продукції, а саме: температура нагріву, час утримання металу в режимі нагріву, швидкість нагріву та інші. Описані методичні засади можуть бути використані в промисловості для вдосконалення процесу виробництва та підвищення якості продукції. Дослідження режимів нагріву металевих злитків в нагрівальних колодцях є актуальною в контексті підвищення ефективності виробництва металевих виробів та зменшення затрат на виробництво. Основна проблема полягає в нестабільності теплових процесів в нагрівальних колодцях при змінних технологічних режимах. Метою проведених досліджень є вдосконалення теплових режимів нагрівання металевих злитків в нагрівальних колодцях з метою підвищення ефективності виробництва та зниження витрат. Було проведено дослідження впливу технологічних затримок на теплові процеси в нагрівальних колодцях. Для аналізу теплових процесів в нагрівальних колодцях було використано математичну модель процесу нагріву металу, що дозволило оцінити вплив зміни технологічних режимів на теплові процеси. Встановлено, що при нагріванні металевих злитків з урахуванням додаткового часу знаходження в колодязі від 1 до 25 год, маса шлаку змінюється від 10,7 до 40,8 кг/т, а товщина кірки, що оплавляється змінюється від 5,56 до 14,1 мм. Отримані залежності товщини кірки, що вигорає за умови знаходження металевих злитків при температурі 1380 °С, від тривалості знаходження металевих злитків в колодязі, допоможуть превентивно керувати процесом нагрівання металу і попереджати розтин та окислення підкіркових газових пазирів. Що допоможе уникнути утворення дефектів рвана кромка та знизити кількість металу, що оплавляється, а також знизити витрати металу зі шлаком. Отримані результати можуть бути використані в виробництві металевих виробів для подальшого дослідження та удосконалення технологічних режимів нагріву металевих злитків в нагрівальних колодцях.

**Ключові слова:** режими нагрівання металу, високотемпературні агрегати, якість продукції, температура нагріву, швидкість нагріву, вдосконалення, теплові режими, нагрівальні колодці, технологічні затримки, енергоефективність

*Постановка проблеми у загальному вигляді.* Однією з головних завдань сучасного виробництва є пошук зниження собівартості виробництва [1; 2]. Якість продукції після та витратний коефіцієнт, яких підраховується після проходження прокатного переділу є однією з складових собівартості виробництва сталі. В сучасних умовах, є багато факторів, що впливають на підвищення тривалості знаходження металевих злитків у нагрівальних агрегатах, як технологічних (черговість видачі за сортаментом), так і зовнішніх (повітряні тривоги, знеструмлення станів та інше), що призводить до його

пересиджування (відхилення від мінімального потрібного часу (за технологією) знаходження металевих злитків у колодязі). При цьому злитки знаходяться в них тривалий час при температурах вище  $1300^{\circ}\text{C}$ , що призводить до значних втрат металу за рахунок оплавлення та окалиноутворення (спалювання кірки), що в свою чергу впливає на підвищення собівартості продукції.

*Аналіз останніх досліджень та публікацій.* Створення і дослідження раціональних та перспективних режимів нагрівання металевих злитків при тривалому знаходженню в нагрівальних колодязях, з вдосконаленням технологічного процесу, є актуальним завданням [3; 4].

Процес нагрівання металевих злитків у нагрівальному колодязі розглядало багато авторів. У статті [5] розглянутий рекуперативний нагрівний колодязь. Так як ця установка є складним об'єктом, тому були розглянуті її властивості та відображення цих властивостей у математичній моделі, яка описує параметри об'єкта, однак не описано вплив теплових характеристик на кількість зварювального шлаку та товщину кірки, що сплавляється. Також цей метод потребує додаткового обладнання.

В [6] розглянуто модель витрат теплоти з поверхні регенеративного нагрівального колодязя на витрату змішаного газу, а в [7] проведено комплексні дослідження роботи печей у термічному цеху, направлених на зниження втрат палива; можливість здійснювати прогноз роботи печей; автоматизація прийому замовлень; здійснення доступу до будь-якого осередку цеху; координація роботи цеху; узгодження роботи термічних камерних печей між собою й з іншим технологічним устаткуванням; можливість ухвалення рішення про завантаження печей. Автори [8] розглянули нерівномірність нагрівання металу, що обумовлено організацією процесу горіння палива у печі. Та встановили, що зміщення зони інтенсивного виділення теплоти призводить до суттєво нерівномірного розподілу теплових потоків на поверхні металу, що нагрівають. Проте в [6–8] не розглядається фактор впливу наднормативної тривалості знаходження металу у нагрівальному агрегаті, не описано вплив теплових характеристик на якість продукції та витрати зварювального шлаку.

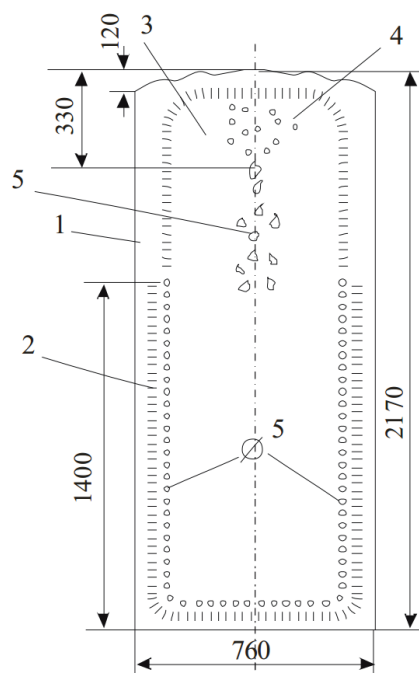
Слід зазначити, що практичне застосування розрахунково-аналітичних методів не отримало досить широкого поширення у виробничій практиці, тому актуальною є розробка прикладних методів розрахунку характеристик технологічних процесів з використанням емпіричних формул на якість продукції, які можуть бути застосовані технологами в умовах промислового підприємства.

На металургійних підприємствах [9] технологію нагріву злитків різної маси, розмірів і марок сталей розробляють і регламентують у вигляді інструкцій на базі результатів промислових досліджень. При цьому сталі з приблизно однаковим хімічним складом, теплопровідністю, питомим опором деформації, пластичність, схильність до перегрівання, перепалу та зневуглецювання об'єднують в одну групу. Злитки кожної групи нагрівають за одним і тим же технологічним режимом.

Розглянемо 1 групу марок сталі, на прикладі марки сталі 0,8кп. Схема кристалічного злому зливків маловуглецевої сталі масою 18 т (сталь 08кп) зображена на рисунку 1.

Недоліками киплячих сталей є периферійне та занадто близьке розташування газових пузирів до зовнішньої кірки зливків, які до того ж ще мають хімічну неоднорідність і значну степінь ліквідації та деградації. Як, видно, з рис. 1, для зливків киплячої сталі характерними є п'ять зон. Вони спрямовані від кірки до центра зливка. Довжина газових пузирів складає 30–70 мм [9].

Слід відмітити, що на практиці газові пузири, залежно від якості перемішування металу у зливниці та ряду інших факторів, при здоровій кірці злитків залягають на відстані від 12 до 29 мм.



Зони: 1 – зовнішня без пузирів щільна кірка, яка складається із рівномірних і рівновісних кристалів; 2 – зона сочових (щільникових) газових пузирів, що мають витягнуту повздовжню форму; 3 – щільна зона суцільного кристалічного тіла злитка; 4 – зона вторинних (глибинних) газових пузирів; 5 – зона осьових (центральных) газових пузирів (серцевина зливка) [9]  
Рисунок 1 – Схема кристалічного злому злитків маловуглецевої сталі масою 18 т (сталь 08кп)

При нагрівання металевих злитків у нагрівальних колодязях при відхиленнях від мінімального потрібного часу (за технологією) знаходження металу у колодязі можуть виникати надмірні температурні навантаження на метал, відбувається розтин та окислення газових пузирів, що призводить в прокатному переділі, до утворення дефекту «рвана кромка». Згідно [10; 11] «рвана кромка» – це дефект поверхні листа та стрічки у вигляді розриву металу по краях листа та стрічки. Цей дефект може утворюватися внаслідок розтину та окислення підкіркових газових пузирів.

На металургійних підприємствах для нагрівання злитків перед прокаткою на обтискних станах (блюмінгах та слябінгах) застосовуються нагрівальні колодязі. Завданням нагрівальних колодязів є отримання доведених до температури прокатки та рівномірно прогрітих за перерізом злитків [12]. Перший період називають періодом нагріву, а другий період – періодом витримки. Тепловий потік на метал у початковому періоді має понижені значення, а температура поверхні злитка підвищується з швидкістю нагрівання поверхні, що постійно знижується [7]. У нагрівальні колодязі зазвичай надходить до 95% злитків гарячого посада з температурою поверхні, що не перевищує 950–1000 °С. При цьому велика частка металу, що нагрівається, пересиджує від готовності довше 1-ї години і проводиться томління при температурах вище 1300 °С по два рази.

*Метою* досліджень є вдосконалення теплових режимів нагріву металу в нагрівальних колодязях з метою підвищення ефективності виробництва та зниження витрат.

*Матеріали та методи дослідження.* Згідно методики [14] виконано розрахунок витрат зварювального шлаку та товщини кірки, що вигорає при нагріванні злитків у нагрівальних колодязях.

Розрахунок виконаємо для наступних умов:

- регенеративний нагрівальний колодязь;
- маса зливка 16,0 т;

- час транспортування злитків (розглядаємо: 1 групу марок сталі, на прикладі сталі марки 08кп) перед посадженням у нагрівальні колодязі 2 год 45 хвилин;
- вид посаду: гарячий посад, температура злитку перед посадженням в нагрівальні колодязі складає 900 °С;
- марка сталі: 08кп;
- кінцева температура нагрівання 1380 °С;
- мінімальний час знаходження металу у колодязі 3 год 10 хвилин;
- розглянутий час пересиджування злитків металу у колодязі від 1 до 25 годин;
- додатковий час (ДЧ) знаходження злитків при кінцевій температурі нагрівання (1380 °С) від 0 до 5 год (ДЧ=0 ... ДЧ=5 год).

Результати розрахунку внесені в таблицю 1. На основі даних, наведених у таблиці 1 побудовані залежності, зображені на рисунках 2 та 3.

Таблиця 1 – Витрати шлаку та товщина кірки, що вигорає при нагріванні злитків

Час затримки, год		0	1	2	3	7	10	15	20	25
Товщина кірки зливка, що вигорає, мм	ДЧ = 0 год	3,7	4,4	5,1	5,2	6,4	7,4	8,3	9,7	11,4
	ДЧ = 1 год	3,9	5,6	6,1	6,2	7,2	8,1	9,0	10,3	11,9
	ДЧ = 2 год	4,1	6,1	7,0	7,0	8,0	8,8	9,6	10,8	12,4
	ДЧ = 3 год	4,3	6,6	7,7	7,8	8,7	9,4	10,2	11,3	12,8
	ДЧ = 4 год	4,5	7,1	8,3	8,5	9,3	10,0	10,7	11,8	13,3
	ДЧ = 5 год	4,7	7,6	8,9	9,0	9,9	10,5	11,2	12,3	13,7
Витрата зварювального шлаку, кг/т	ДЧ = 0 год	8,4	11,0	14,4	15,0	20,4	25,3	29,8	35,5	40,8
	ДЧ = 1 год	8,8	13,8	17,4	17,9	23,1	27,9	32,2	37,6	42,5
	ДЧ = 2 год	9,3	15,1	19,8	20,4	25,4	30,2	34,3	39,5	44,2
	ДЧ = 3 год	9,7	16,3	22,0	22,6	27,6	32,3	36,4	41,4	45,8
	ДЧ = 4 год	10,2	17,6	23,8	24,6	29,7	34,4	38,4	43,2	47,4
	ДЧ = 5 год	10,7	18,8	25,5	26,1	31,5	36,3	40,2	44,9	48,9

Примітка: ДЧ – додатковий час знаходження злитків при кінцевій температурі нагрівання (1380 °С)

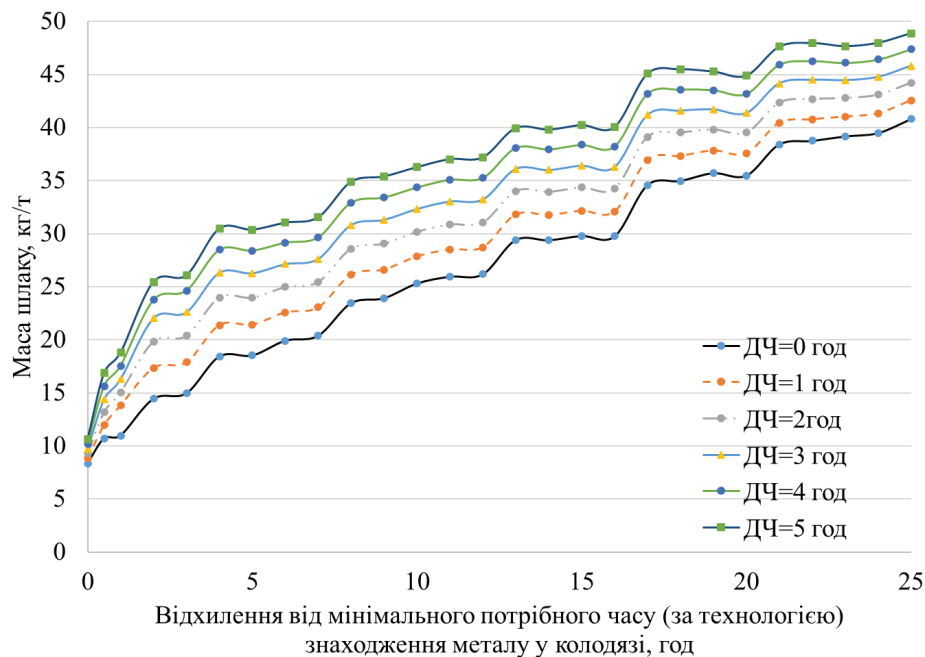


Рисунок 2 – Залежність маси зварювального шлаку від тривалості знаходження металу злитків в колодязі



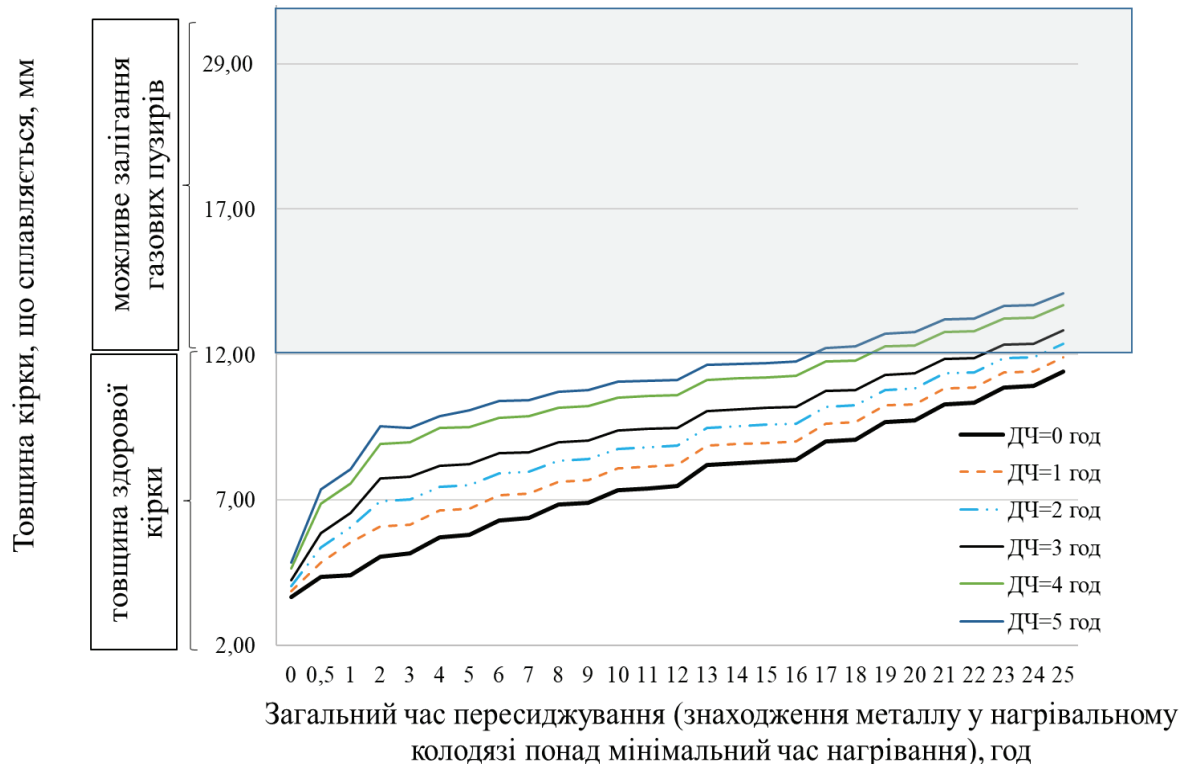


Рисунок 3 – Залежність товщини кірки, що вигорає, від тривалості знаходження металу в колодязі

За результатами проведених розрахунків можна визначити такі основні положення:

1. При базовому режимі нагрівання без відхилення за часом від номінального, товщина кірки становить 3,67 мм (з кожної грані зливку). При нагріванні з урахуванням додаткового часу пересиджування металу злитків від 1 до 25 год, товщина кірки, що оплавляється змінюється від 4,42 до 11,43 мм. Маса зварювального шлаку, який утворюється при нагріванні металу злитків при базовому режимі нагрівання (без відхилення за часом від номінального), становить 8,37 кг/т. При нагріванні з урахуванням пересиджування металу злитків від 1 до 25 год, маса зварювального шлаку змінюється від 10,7 до 40,8 кг/т.

2. При нагріванні злитків, які додатково знаходилися (від 1 до 5 год) перед видачою в прокат при температурі 1380 °С, товщина кірки, що оплавляється змінюється від 5,56 до 14,1 мм.

Знаючи залежність товщини кірки, що вигорає, від тривалості знаходження металу злитків в колодязі можна превентивно керувати процесом нагрівання металу (не більше 13–16 годин) і попереджати розтин та окислення підкіркових газових пазирів. Що допоможе уникнути утворення дефектів рвана кромка та знизити кількість зварювального шлаку, що оплавляється.

На основі вищенаведеного розрахунку можна спрогнозувати товщину кірки, що вигорає, залежно від тривалості знаходження металевих злитків в колодязі. Знаючи мінімальне значення «здорової» кірки на зливку перед нагріванням (від 12 до 29 мм) можна попередити розтин та окислення підкіркових газових пазирів.

На підставі розрахункових даних отримані регресійні залежності для визначення товщини кірки, що вигорає, від тривалості знаходження металу в колодязі при різному ДЧ, що злитки грілися за температури 1380 °С перед видачою у прокат (таблиця 2).

Таблиця 2 – Рівняння залежності товщини кірки, що вигорає, від тривалості додаткового часу знаходження злитків в колодязі при температурі 1380 °С

№ п/п	Додатковий час знаходження при температурі 1380 °С перед видачою, год	Рівняння регресії	Коефіцієнт кореляції
1	0	$\delta = 0,2756 \cdot \tau + 3,8252$	0,99
2	1	$\delta = 0,2628 \cdot \tau + 4,6972$	0,97
3	2	$\delta = 2,3852 \ln(\tau) + 3,2898$	0,93
4	3	$\delta = 2,387 \ln(\tau) + 3,8607$	0,94
5	4	$\delta = 2,4061 \ln(\tau) + 4,8633$	0,96
6	5	$\delta = 2,4166 \ln(\tau) + 5,322$	0,96

**Примітка:**  $\tau$  – тривалість знаходження металу у колодязі при температурі 1380 °С, год;  $\delta$  – товщина кірки зливка, що вигорає, мм

*Висновки.* Виконано розрахунок товщину кірки, що вигорає та зварювального шлаку при нагріванні злитків у нагрівальних колодязях.

На основі проведених досліджень встановлено, що при базовому режимі нагрівання без відхилення за часом від номінального, товщина кірки становить 3,67 мм (з кожної грані зливку). При нагріванні з урахуванням додаткового часу пересиджування металу злитків від 1 до 25 год, товщина кірки, що оплавляється змінюється від 4,42 до 11,43 мм.

При нагріванні злитків, які додатково знаходилися (від 1 до 5 год) перед видачою в прокат при температурі 1380 °С, товщина кірки, що оплавляється змінюється від 5,56 до 14,1 мм.

Маса зварювального шлаку, який утворюється при нагріванні металевих злитків у колодязі, при базовому режимі нагрівання (без відхилення за часом від номінального), становить 8,37 кг/т. При нагріванні, з урахуванням пересиджувань злитків від 1 до 25 год, маса шлаку змінюється від 10,7 до 40,8 кг/т.

Знаючи залежність товщини кірки, що вигорає, від тривалості знаходження металевих злитків в колодязі можна превентивно керувати процесом нагрівання металу і попереджати розтин та окислення підкіркових газових пузирів. Що допоможе уникнути утворення дефектів рвана кромка та знизити кількість металу, що оплавляється (зі зварювальним шлаком).

На підставі розрахункових даних отримані регресійні залежності для визначення товщини кірки, що вигорає, від тривалості знаходження металевих злитків в колодязі при різному додатковому часі знаходження при максимальній температурі нагрівання.

### Бібліографічний перелік

1. Енергетична стратегія України на період до 2030 року. Спецвипуск інформаційно-аналітичного бюлетеня. 23 березня 2006 р. Київ : Відомості Мінпаливенерго України, 2006. 144 с.
2. Нікіфорова В. Економічний огляд металургійної галузі України / Інститут економіки промисловості НАН України. URL: <https://rating.zone/ekonomichnyj-ohliad-metallurhijnoi-haluziukrainy/#> (дата звернення 22.10.2022).
3. Черная металлургия Украины и перспективы развития научных исследований / В.И. Большаков, Л.Г. Тубольцев. *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии*. Дніпропетровськ : ІЧМ НАН України, 2007. Вип. 15. С. 3–18.
4. Тришкевский О. Стан та напрями розвитку і вдосконалення виробництва гарячекатаного листа в Україні. *Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету*. Харків: ХНАУ, 2018. № 80. С. 67–73.
5. Гостищев В.О. Автоматична система регулювання рекуперативного нагрівального колодязя. *Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах*. Хмельницький : ХНУ, 2021. № 1. С. 31–37.

6. Одайський А., Барішенко О.М., Овчіннікова І.А. Дослідження впливу теплових втрат з поверхні регенеративного нагрівального колодязя на витрату змішаного газу. *Збірник наукових праць студентів, аспірантів, докторантів і молодих вчених «Молода наука-2021»*. Запоріжжя : ЗНУ, 2021. Т. 5. С. 122–123.
7. Ревун М.П., Барішенко О.М., Сорока А.Ю., Пазюк Ю.М. Розробка прогнозуючої системи управління нагріву металу в термічних печах з метою економії палива. *Сборник научных трудов Национальной металлургической академии Украины*. Днепропетровск : Новая идеология, 2009. Выпуск 1 (16). С. 155–165.
8. Ревун М.П., Каюков Ю.М., Чепрасов О.І., Іванов В.І., Пульпинський В.Б. Дослідження теплової роботи камерної нагрівальної печі за умови імпульсного подавання палива у період витримки. *Металлургическая теплотехника* : сборник научных трудов Национальной металлургической академии Украины. Днепр : Новая идеология, 2012. Вып. 4 (19). С. 158–164.
9. Середа Б.П., Прищип М.Г., Кругляк І.В., Васильченко Т.О. Прокатка листів та штаб : навчально-методичний посібник для студентів ЗДІА спеціальності 6.05040104, 7.05040104, 8.05040104 «Обробка металів тиском». Запоріжжя : ЗДІА, 2012. 184 с.
10. ГОСТ 21014-88. Прокат черных металлов. Термины и определения дефектов поверхности. Дата введения 1990-01-01. Изд. оф. Москва : Издательство стандартов, 1989. 61 с.
11. ДСТУ 8781:2018. Виливки зі сталі. Загальні технічні умови. Чинний від 2019-01-01. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2018. 33 с.
12. Технологическая инструкция №25050.00037 «Термическая обработка отливок, сварных металлоконструкций, поковок и заготовок из проката в термообрубном цехе № 9». Днепропетровск : ОАО «Днепротяжмаш», 2008. 52с.
13. Гребельный, В.Н. Повышение эффективности работы нагревательных колодцев прокатных цехов. Киев : Техника, 2007. 192 с.
14. Казанцев Е.И. Промышленные печи. Справочное руководство для расчетов и проектирования. 2-е издание, дополненное и переработанное. Москва : Металлургия, 1975. 368 с.

### References

1. Energy strategy of Ukraine for the period up to 2030. Special edition of the information and analytical bulletin. March 23, 2006. Kiev : Vidomosti of the Ministry of Energy of Ukraine, 2006. 144 p.
2. Nikiforova V. Economic review of the metallurgical gallery of Ukraine / Institute of Industrial Economics of the National Academy of Sciences of Ukraine. URL: <https://rating.zone/ekonomichnyj-ohliad-metallurhijnoi-haluziukrainy/#> (accessed 10/22/2022).
3. Ferrous metallurgy of Ukraine and prospects for the development of scientific research / V.I. Bolshakov, L.G. Tuboltsev. *Fundamental and applied problems of ferrous metallurgy*. Dnipropetrovsk : IChM NAS of Ukraine, 2007. Vip. 15. S. 3–18.
4. Trishkevsky O. Directly developing and thoroughly manufacturing hot-rolled sheet in Ukraine. *Bulletin of Kharkiv National Automobile and Road University*. Kharkiv : KhNAU, 2018. No. 80. P. 67–73.
5. Gostishchev V.O. Automatic control system of the recuperative heating well. *Vimiryuvalna that obchislyuvalna tekhnika in technological processes*. Khmelnytsky : KhNU, 2021. No. 1. S. 31–37.
6. Odaisky A., Barishenko O. M., Ovchinnikova I. A. Further analysis of the influx of heat inputs from the surface of a regenerative heating well on the ventilated gas. *Collection of scientific work of students, graduate students, doctoral students and young scientists “Young Science-2021”*. Zaporizhia : ZNU, 2021. Vol. 5. P. 122–123.
7. Revun M.P., Barishenko O.M., Soroka A.Yu., Pazyuk Yu.M. Development of a predictive control system for heating metal in thermal furnaces with a method of saving fire. *Collection of scientific works of the National Metallurgical Academy of Ukraine*. Dnepropetrovsk : New ideology, 2009. Issue 1 (16). P. 155–165.
8. Revun M.P., Kayukov Yu.M., Cheprasov O.I., Ivanov V.I., Pulpinsky V.B. Research of the thermal robot of the chamber heating furnace for the removal of the pulsed supply of fire at the period of the heating chamber. *Metallurgical heat engineering* : collection of scientific papers of the National Metallurgical Academy of Ukraine. Dnepr : New ideology, 2012. Iss. 4 (19). P. 158–164.
9. Sereda B.P., Prishchip M.G., Kruglyak I.V., Vasilchenko T.O. Rolling of sheets and headquarters : introductory manual for students of ZDIA specialty 6.05040104, 7.05040104, 8.05040104 “Processing of metal with a vise”. Zaporozhzhya : ZDIA, 2012. 184 p.

10. GOST 21014-88. Rolled ferrous metals. Terms and definitions of surface defects. Date of introduction 1990-01-01. Ed. Of. Moscow : Standards Publishing House, 1989. 61 p.
11. DSTU 8781:2018. Forks made of steel. Deep technical mind. Chinniy vid 2019-01-01. View. official. Kyiv : Derzhspozhivstandart of Ukraine, 2018. 33 p.
12. Technological instruction No. 25050.00037 "Heat treatment of castings, welded metal structures, forgings and blanks from rolled products in the heat-cut shop No. 9". Dnepropetrovsk : JSC "Dneprot'yazhmash", 2008. 52 p.
13. Grebelny, V.N. Improving the efficiency of the heating wells of rolling shops. Kyiv : Technique, 2007. 192 p.
14. Kazantsev E.I. Industrial ovens : reference guide for calculations and design. 2<sup>nd</sup> edition, enlarged and revised. Moscow : Metallurgiya, 1975. 368 p.

**Petryk Oleksiy Anatoliyovych**, Candidate of Technical Sciences, National University "Zaporizhia Polytechnic", ORCID: 0000-0002-5824-6287

**Vorobiov Pavlo**, Candidate of Technical Sciences, National University "Zaporizhia Polytechnic", ORCID: 0000-0003-4200-4424

**Vorobiov Pavlo**, Student, National University "Zaporizhia Polytechnic", ORCID: 0000-0002-9528-4610

### **METHODOLOGICAL PRINCIPLES FOR ASSESSING METAL HEATING MODES IN HIGH-TEMPERATURE UNITS THAT AFFECT PRODUCT QUALITY**

This article discusses the methodical principles of evaluating metal heating modes in high-temperature units that affect product quality. The main factors influencing the quality of products are considered, namely: heating temperature, time of holding the metal in the heating mode, heating speed, and others. The methodological principles described can be used in industry to improve the production process and improve product quality. The research topic of metal heating modes in heating wells is relevant in the context of increasing the efficiency of the production of metal products and reducing production costs. The main problem is the instability of thermal processes in heating wells under variable technological regimes. The purpose of the study is to improve the thermal regimes of metal heating in heating wells in order to increase production efficiency and reduce costs. A study of the influence of technological delays on thermal processes in heating wells was conducted. For the analysis of thermal processes in heating wells, a mathematical model of the metal heating process was used, which made it possible to assess the impact of changing technological regimes on thermal processes. It was established that when the metal is heated, taking into account the additional time spent in the well from 1 to 25 hours, the mass of slag changes from 10,7 to 40,8 kg/t, and the thickness of the melting crust changes from 5,56 to 14,1 mm. The obtained dependence of the thickness of the burning crust on the duration of the presence of metal in the well can be used to preemptively control the process of heating the metal and prevent dissection and oxidation of sub-crustal gas bubbles. Which will help avoid the formation of torn edge defects and reduce the amount of metal that is melted, as well as reduce the consumption of metal with slag. The obtained results can be used in the production of metal products for further research to improve the technological regimes of metal heating in heating wells.

**Keywords:** metal heating modes, high-temperature units, product quality, heating temperature, heating speed, improvement, thermal modes, heating pads, technological delays, energy efficiency

Стаття надійшла до редакції 11.05.2023 р.

УДК 536:54.143:541.135

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-1-04>

**Габ Ангеліна Іванівна**, доцент, кандидат хімічних наук, доцент, Приватний заклад вищої освіти Міжнародний Європейський університет, м. Київ, ORCID: 0000-0003-3162-7159

**Шахнін Дмитро Борисович**, доцент, кандидат хімічних наук, доцент, Приватний заклад вищої освіти Міжнародний Європейський університет, м. Київ, ORCID: 0000-0001-9657-8621

**Малишев Віктор Володимирович**, професор, доктор хімічних наук, Міжнародний Європейський університет, м. Київ, Приватний заклад вищої освіти Міжнародний Європейський університет, м. Київ, ORCID: 0000-0003-2756-3236

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

**Воляр Роман Миколайович**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-7299-0053

**Зенковський Павло Євгенійович**, студент, Запорізький національний університет, ORCID: 0009-0001-0791-0707

## ВИВЧЕННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БОРОВМІСНИХ ВОЛЬФРАМАТНИХ РОЗПЛАВІВ ЗА РІВНОВАЖНИХ УМОВ

Характер електродних процесів та рівноваг визначається зміною іонного складу розплавів на основі вольфраматів лужних і лужноземельних металів. Експериментальні дослідження показують, що, залежно від іонного складу розплавів, продуктами їх електролізу можуть бути вольфрамові бронзи різного складу, оксиди вольфраму, вольфрам та його бориди. Вивчення активностей іонів кисню у вольфраматному розплаві проводили методом вимірювання ЕРС електрохімічних комірок з кисневими електродами. Один з електродів характеризується постійною активністю іонів кисню, що забезпечується його діафрагмуванням. Другий електрод занурено в досліджуваний розплав. Потенціометричними дослідженнями доведено, що сполуки  $B_2O_3$ ,  $Na_2B_4O_7$ ,  $P_2O_5$ ,  $NaPO_3$ ,  $Na_4P_2O_7$  є акцепторами оксигенових іонів; а сполуки  $NaBO_2$ ,  $Na_3PO_4$  – донорами. Хід спостережуваних залежностей пояснюється за допомогою теорії спряжених кислот-основ. Дослідження показали, що при додаванні бор оксиду та натрій метаборату до вольфраматного розплаву утворюються аніони  $BO_2^-$ , що підтверджується структурними методами охолоджених плавів. Результати вивчення кислотно-основних взаємодій у вольфраматному розплаві, який містить бор оксид або натрій метаборат потенціометричним методом підтверджують можливість застосування моделей іонного складу розплаву з утворенням полівольфраматних іонів. Узгодження експериментальних залежностей з розрахунковими підтверджує правильність запропонованих моделей іонного складу розплаву. Можливість керування кислотно-основними властивостями цих розплавів являє собою не лише теоретичний, а й практичний інтерес. Знання структури вольфраматних розплавів з оксигеновмісними сполуками бору дозволяє обґрунтовано підійти до вибору складів електролітів для отримання порошків та гальванопокрыттів вольфраму та боридів вольфраму визначеного складу.

Ключові слова: кислотно-основні властивості, вольфраматні розплави, кисневий електрод, оксид бору, натрій метаборат, будова розплаву

*Вступ.* В електрохімії водних розчинів відомо про вплив кислотності розчинів, який визначається концентрацією водневих іонів, на електрохімічну кінетику [1–3]. Подібні хімічні рівноваги спостерігаються і в іонних розплавах:



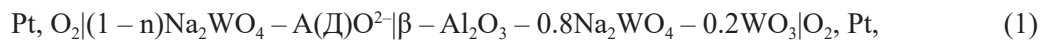


де  $R^{n-}$  – іони  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $O^{2-}$  та до них подібні. При цьому кислотність оксигеновмісного йонного розплаву визначається концентрацією іонів  $O^{2-}$  або значенням її логарифмічного показника  $pO = -\lg[O^{2-}]$ .

Вплив кислотно-основних рівноваг на електрохімічну кінетику в галогенідно-оксидних розплавах показано в [4]. Автори відмічали, що кислотно-основні реакції за участю оксианіонів супроводжуються утворенням оксигенових іонів і відповідні електродні процеси відбуваються за схемою автоінгібування. Повне катодне відновлення оксианіонів здійснюється в кислих електролітах у присутності акцепторів оксигенових іонів.

Зміна іонного складу оксидних розплавів на основі вольфраматів лужних і лужноземельних металів, як показують експериментальні дослідження, істотно впливає як на електродні процеси та рівноваги [5], так і на склад катодних продуктів [6]. Так, залежно від кислотності (основності) розплаву на катоді можуть виділятися елементарні вольфрам у всьому діапазоні складів, оксиди і сполуки змінного складу типу бронз з лужними або лужноземельними металами. Тому, можливість керування кислотно-основними властивостями цих розплавів являє собою не лише теоретичний, а й практичний інтерес.

*Методика експерименту.* Для вивчення зміни активності іонів оксигену у вольфраматному розплаві можна використовувати електрохімічні комірки з кисневими електродами:



де  $A(D)O^{2-}$  – акцептор (донор) кисневих іонів. При цьому один з електродів напівзанурений у розплав постійного складу з відомою активністю оксигенових іонів у розплавах електрода порівняння.

Значна кількість акцептора оксигенових іонів сприяє сталості значення потенціалу кисневого електрода. Беручи до уваги, що дослідження проводилися на повітрі за сталого парціального тиску кисню над розплавом ( $P(O_2) = 21,3$  кПа), і величина дифузійного потенціалу між досліджуваним розплавом і розплавом електрода порівняння мізерно мала і, згідно з розрахунками, не перевищує  $3 \cdot 10^{-3}$  В (оскільки в процесі переносу струму основну роль відіграють катіони лужних металів) [7], потенціал кисневого електрода визначається відношенням активностей іонів оксигену в досліджуваному розплаві і розплаві електрода порівняння. При невеликих концентраціях акцепторів оксигенових іонів вольфраматний розплав складається в основному з іонів  $Na^+$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $W_2O_7^{2-}$  і  $O^{2-}$ . За високих концентрацій акцептора необхідно також враховувати наявність у розплаві іонів  $W_3O_{10}^{2-}$ ,  $W_4O_{13}^{2-}$  та інших складніших угруповань [8–9].

Методика вимірювань рівноважних потенціалів платино-кисневих електродів, первинний експериментальний матеріал та його математична обробка докладно представлені нами в роботі [10].

*Результати та їх обговорення.* Із залежності рівноважного потенціалу кисневого електрода від концентрації оксигеновмісних сполук (рис. 1) випливає, що його значення зсуваються в позитивну область при введенні у вольфраматний розплав таких добавок як  $B_2O_3$ ,  $Na_2B_4O_7$ ,  $P_2O_5$ ,  $NaPO_3$ ,  $Na_4P_2O_7$  і в негативну – при додаванні  $NaBO_2$ ,  $Na_3PO_4$ . Таким чином, перша група сполук виступає в ролі акцепторів оксигенових іонів, а друга – донорів.

Подібний хід залежностей можна пояснити, розглядаючи оксигеновмісні сполуки як спряжені кислоти-основи. У вольфраматному розплаві існує рівновага:  $2WO_4^{2-} \leftrightarrow W_2O_7^{2-} + O^{2-}$  з константою рівноваги (K):

$$K = \frac{[WO_4^{2-}]^2}{[W_2O_7^{2-}][O^{2-}]}. \quad (2)$$



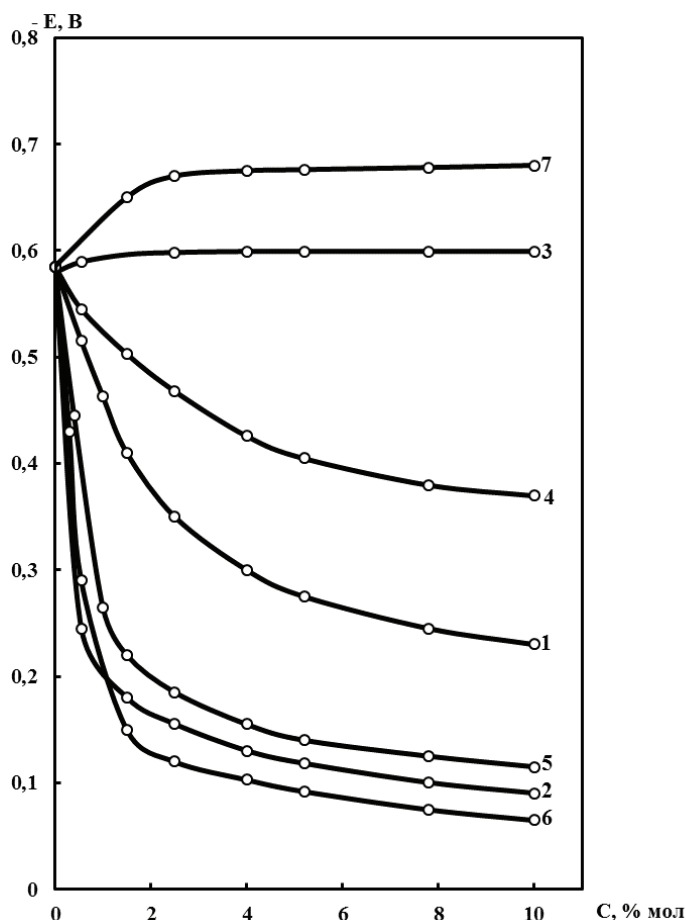


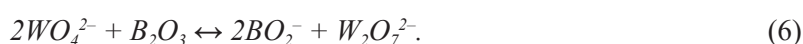
Рисунок 1 – Залежність рівноважних потенціалів платино-кисневого електроду від концентрації  $B_2O_3$  (1),  $Na_2B_4O_7$  (2),  $NaBO_2$  (3),  $P_2O_5$  (4),  $NaPO_3$  (5),  $Na_4P_2O_7$  (6),  $Na_3PO_4$  (7) в розплаві вольфрамату натрію ( $T = 1173\text{ K}$ , електрод порівняння – Pt,  $O_2 | Na_2WO_4 - 0.2 WO_3$ )

Додавання до нього запропонованих вище акцепторів і донорів оксигенових іонів сприяє зменшенню або збільшенню концентрації іонів  $O^{2-}$ , призводячи до зсуву рівноваги (2) вліво або вправо відповідно.

Для знаходження залежності потенціалу кисневого електроду в розплавах систем  $Na_2WO_4 - B_2O_3$  ( $Na_2B_4O_7$ ) слід враховувати можливість перебігу реакцій (3) – (5).



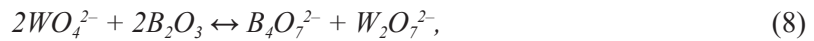
Згідно з вольтамперометричними дослідженнями, число грам-іонів  $nW_2O_7^{2-}$  дорівнює числу доданих молів  $nB_2O_3$ , оскільки величина струму хвилі електровідновлення прямо пропорційна концентрації  $B_2O_3$ . З рівняння іонного балансу за вольфрамом отримуємо кінцеві вирази для залежності потенціалу кисневого електроду від концентрації оксиду бору в разі перебігу реакції (6):



Отже,

$$E = E^* + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{KnB_2O_3}{(1-2nB_2O_3)^2} = E^{**} + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{nB_2O_3}{(1-2nB_2O_3)^2}. \quad (7)$$

У разі перебігу реакції (8):



кінцевий вираз для залежності потенціалу оксигеновмісного електроду від концентрації  $B_2O_3$  матиме вигляд:

$$E = E^* + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{K 2nB_2O_3}{(1-4nB_2O_3)^2} = E^{**} + \frac{0.69RT}{2F} \lg \frac{nB_2O_3}{(1-4nB_2O_3)^2}. \quad (9)$$

Згідно (7) і (9), передлогарифмічні коефіцієнти цих залежностей повинні становити при 1173 К 0,116 В і 0,035 В, відповідно. З експериментальних даних випливає, що в досліджуваному діапазоні концентрацій бор оксиду передлогарифмічний коефіцієнт залежності (7) становить 0,111–0,120 В, а хід залежності (9) – нелінійний (рис. 2а). Тому можна зробити висновок, що в даній області концентрацій бор оксиду відбувається реакція (3). Відповідність експериментальної залежності розрахунковій, а також термодинамічні розрахунки взаємодій боровмісних сполук з натрій вольфраматом і результати вивчення боровмісних вольфраматних розплавів структурними методами дослідження [11] підтверджують справедливість обраної іонної моделі розплаву.

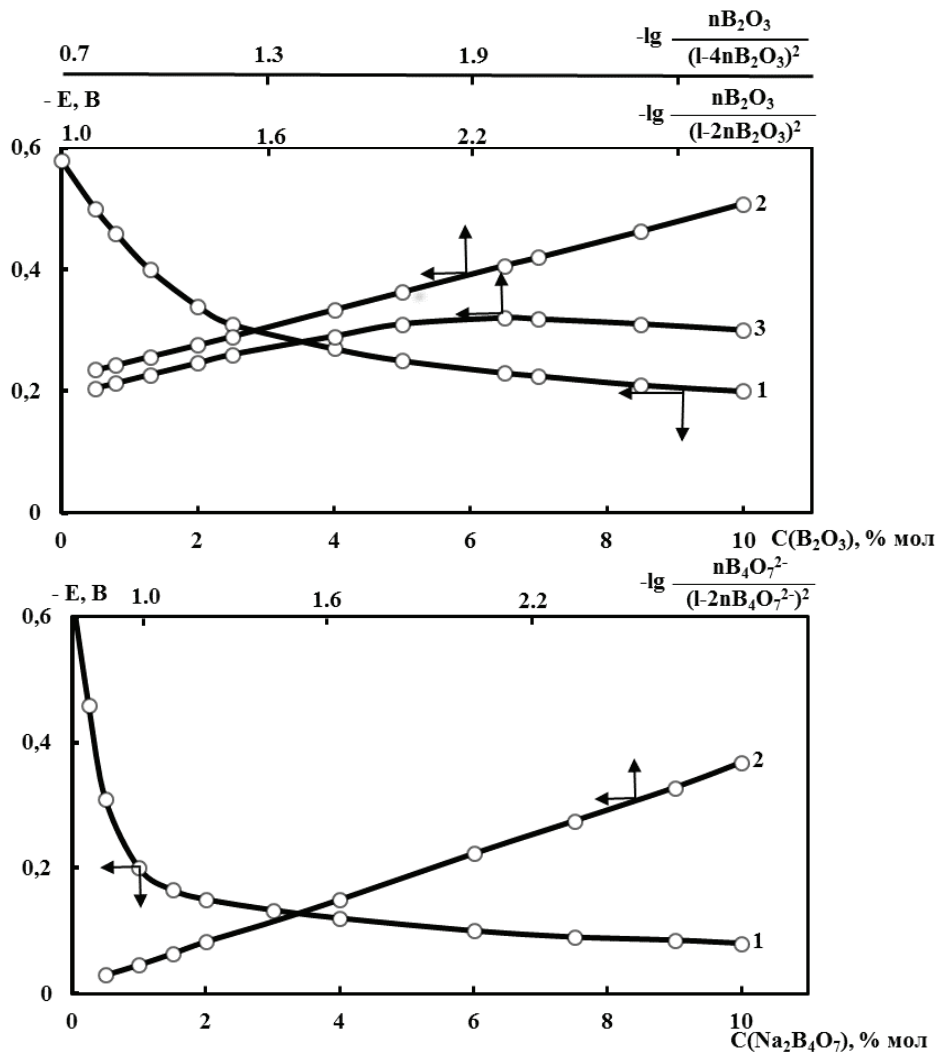


Рисунок 2 – Залежність потенціалів платино-кисневого електроду від концентрації  $B_2O_3$  (1а) і  $Na_2B_4O_7$  (1б), а також її аналіз в логарифмічних координатах за рівняннями (3.3) – (2а), (3.4) – (3а) та (3.5) – (2б) в розплаві вольфрамату натрію.  $T = 1173$  К

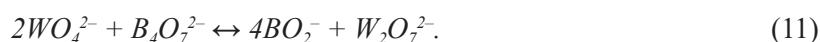
Значення константи  $K$  для рівноваги (2) визначали спільним розв'язуванням рівняння (7), взятого для двох значень потенціалу кисневого електроду в розплаві натрій вольфрамату і в розплаві  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ –1 мол.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Розв'язання відповідної системи рівнянь призводить до значень  $K = 109,6$ ,  $n = 10^{-4,8}$ ,  $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2}^* = -1,060$  В. Отримані значення збігаються з літературними даними [6; 9].

Застосовуючи математичні перетворення, аналогічні (7) – (9) у разі акцептора оксигенових іонів у вигляді  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , отримаємо кінцеве рівняння залежності потенціалу кисневого електроду від концентрації натрій метаборату:

$$E = E^* + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{Kn\text{B}_4\text{O}_7^{2-}}{(1-2n\text{B}_4\text{O}_7^{2-})^2} = E^{**} + \frac{2.3RT}{2F} \lg \frac{n\text{B}_4\text{O}_7^{2-}}{(1-2n\text{B}_4\text{O}_7^{2-})^2}. \quad (10)$$

Згідно з виразом (10), передлогарифмічний коефіцієнт залежності  $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} - \lg \frac{n\text{B}_4\text{O}_7^{2-}}{(1-2n\text{B}_4\text{O}_7^{2-})^2}$  повинен становити 0,116 В за 1173 К. З експериментальних

даних залежності  $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} - \lg \frac{n\text{B}_4\text{O}_7^{2-}}{(1-2n\text{B}_4\text{O}_7^{2-})^2}$  виявлено, що в досліджуваному діапазоні концентрації  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  передлогарифмічний коефіцієнт рівняння (10) становить 0,115–0,119 В (рис. 26). Отже, в даній області концентрації  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  можливий перебіг реакції (11):



Підтвердженням цього є результати наших термодинамічних розрахунків і структурних методів вивчення вольфраматно-метаборатних розплавів [11]. Відповідність експериментальної залежності розрахунковій підтверджує правильність обраної моделі іонного складу розплаву.

Значення константи  $K$  для рівноваги (2) визначали спільним розв'язуванням рівняння (10), взятого для двох значень потенціалу кисневого електроду для стехіометричного натрій вольфрамату і для розплаву  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ –1 мол.%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Розв'язання системи рівнянь приводить до значень  $K=10^{9,8}$ ,  $n=10^{-4,9}$ ,  $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2}^* = -1,055$  В, що узгоджується з розрахунками для розплавів системи  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ .

#### Висновки.

1. Результати вивчення кислотно-основних взаємодій у вольфраматному розплаві за наявності оксигеновмісних сполук бору підтверджують можливість застосування моделей іонного складу розплаву з утворенням полівольфраматних іонів.

2. Відповідність експериментальних залежностей розрахунковим підтверджують правильність запропонованих моделей іонного складу розплаву.

#### Бібліографічний перелік

1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. Київ : Либідь, 1993. 544 с.
2. Миронюк І.Ф., Микитин І.М. Електрохімія та її практичні аспекти : навчальний посібник. Івано-Франківськ : Прикарпатський національний університет ім. Василя Стефаника, 2016. 174 с.
3. Тульський Г.Г., Артеменко В.М., Дерібо С.Г. Теоретична електрохімія. Частина 1 : навч. посібник для бакалаврів напряму підготовки 161 «Хімічна технологія та інженерія» денної та заочної форм навчання. Харків : Видавництво Іванченка І.С., 2019. 183 с.
4. Петрушина Г.О. Електрохімія : навчальний посібник. Дніпро : Пороги, 2018. 84 с.
5. Sharoval V.I., Soloviev V.V., Malyshev V.V. Electrochemically active species and multielectron process in ionic melts. *Rus. Chem. Rev.* 2001. Vol. 70. No. 2. P. 161–176.

6. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V. I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts. *J. Appl. Electrochemistry*. 2002. Vol. 32. No. 5. P. 573–579.
7. Wieckowski A. *Interfacial Electrochemistry Theory: Experiment, and Applications*. CRC Press, 1999. 992 p.
8. Onischenko V.A., Soloviev V.V., Chernenko L.A., Malyshev V.V. Acidic-basic interactions of tungstate melts based on tungsten electroplating out of them. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)*. 2014. Vol. 45. No. 11. P. 1030–1038.
9. Malyshev V.V., Soloviev V.V., Chernenko L.A., Rozhko V.N. Management of composition cathodic products in the electrolysis of molybdenum-, tungsten- and carbon-bearing halogenide-ohide and oxide melts. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)*. 2015. Vol. 46. No. 1. P. 5–9.
10. Габ А.І., Малишев В.В., Риженко О.О. та ін. Прогнозування та практична реалізація кислотно-основних взаємодій для електроосадження металів та їх сполук у вольфраматних розплавах. *Металургія*. Запоріжжя : ЗДІА, 2017. Вип. № 2 (38). С. 59–64.
11. Малишев В.В., Габ А.І., Урсуляк Л.В., Гон-Ескар М. Термодинамічне обґрунтування взаємодії компонентів вольфраматних розплавів і матеріалів електродів. *Металургія*. Запоріжжя : ЗДІА, 2011. Вип. 23. С. 57–67.

### References

1. Antropov L.I. *Theoretical electrochemistry*. Kiev : Libid, 1993. 544 p.
2. Mironyuk I.F., Mikitin I.M. *Electrochemistry and its practical aspects : a guide book*. Ivano-Frankivsk : Precarpathian National University named after Vasyl Stefanik, 2016. 174 p.
3. Tulsy G.G., Artemenko V.M., Deribo S.G. *Theoretical electrochemistry. Part 1 : navch. manual for bachelors of direct training 161 “Chemical technology and engineering” day and correspondence forms of education*. Kharkiv : View of Ivanchenko I.S., 2019. 183 p.
4. Petrushina G.O. *Electrochemistry : a guide book*. Dnipro : Thresholds, 2018. 84 p.
5. Shapoval V.I., Soloviev V.V., Malyshev V.V. Electrochemically active species and multielectron process in ionic melts. *Rus. Chem. Rev.* 2001. Vol. 70. No. 2. P. 161–176.
6. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides, and borides of VI-B group metals in ionic melts. *J. Appl. Electrochemistry*. 2002. Vol. 32. No. 5. P. 573–579.
7. Wieckowski A. *Interfacial Electrochemistry Theory: Experiment, and Applications*. CRC Press, 1999. 992 p.
8. Onischenko V.A., Soloviev V.V., Chernenko L.A., Malyshev V.V. Acidic-basic interactions of tungstate melts based on tungsten electroplating out of them. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)*. 2014. Vol. 45. No. 11. P. 1030–1038.
9. Malyshev V.V., Soloviev V.V., Chernenko L.A., Rozhko V.N. Management of composition cathodic products in the electrolysis of molybdenum-, tungsten- and carbon-bearing halogenide-ohide and oxide melts. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik (Materials Science and Engineering Technology)*. 2015. Vol. 46. No. 1. P. 5–9.
10. Gab A.I., Malishev V.V., Rizhenko O.O. та ін. Forecasting and practical implementation of acid-base interactions for electrodeposition of metals and their spoluch in tungstate melts. *Metallurgy*. Zaporizhzhya : ZDIA, 2017. No. 2 (38). P. 59–64.
11. Malishev V.V., Gab A.I., Ursulyak L.V., Gon-Eskar M. Thermodynamic priming between components of tungsten alloys and electrode materials. *Metallurgy*. Zaporizhzhya : ZDIA, 2011. №. 23. P. 57–67.

**Gab Angelina**, Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, International European University, Kyiv, ORCID: 0000-0003-3162-7159

**Shahnin Dmytro**, Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, International European University, Kyiv, ORCID: 0000-0001-9657-8621

**Malyshev Viktor**, Professor, Doctor of Chemical Sciences, International European University, Kyiv, International European University, Kyiv, ORCID: 0000-0003-2756-3236

**Nesterenko Tetiana**, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0001-7900-8512

**Volyar Roman**, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0002-7299-0053

**Zenkovsky Pavlo**, Student, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0009-0001-0791-0707

### STUDY OF ACID-BASE PROPERTIES OF BORON-CONTAINING TUNGSTEN MELTS UNDER EQUILIBRIUM CONDITIONS

The nature of electrode processes and equilibria is determined by the change in the ionic composition of melts based on alkali and alkaline earth metals tungstates. Experimental studies show that, depending on the ionic composition of melts, the products of their electrolysis can be tungsten bronzes of various compositions, tungsten oxides, tungsten and its borides. The activity of oxygen ions in the tungstate melt was studied by measuring the EMF of electrochemical cells with oxygen electrodes. One of the electrodes is characterized by constant activity of oxygen ions, which is provided by its diaphragm. The second electrode is immersed in the investigated melt. Potentiometric studies proved that compounds  $B_2O_3$ ,  $Na_2B_4O_7$ ,  $P_2O_5$ ,  $NaPO_3$ ,  $Na_4P_2O_7$  are oxygen-ions acceptors and compounds  $NaBO_2$ ,  $Na_3PO_4$  are donors. The course of the observed dependencies is explained using the theory of conjugated acid-bases. Studies have shown that when boron oxide and sodium metaborate are added to a tungstate melt,  $BO_2^-$  anions are formed, which is confirmed by structural methods of cooled melts. The results of the study of acid-base interactions in a tungstate melt containing boron oxide or sodium metaborate using the potentiometric method confirm the possibility of using models of the ionic composition of the melt with the formation of polytungstate ions. The agreement of the experimental dependences with the calculated ones confirms the correctness of the proposed models of the ionic composition of the melt. The possibility of controlling the acid-base properties of these melts is of not only theoretical but also practical interest. Knowledge of the structure of tungstate melts with oxygen-containing boron compounds allows you to reasonably approach the choice of electrolyte compositions for obtaining powders and galvanic coatings of tungsten and tungsten borides of a specified composition.

Keywords: acid-base properties, tungstate melts, oxygen electrode, boron oxide, sodium metaborate, melt structure

Стаття надійшла до редакції 01.05.2023 р.

**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

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

**Варченко Дмитро Анатолійович**, аспірант, Запорізький національний університет, ORCID: 0009-0007-0993-0545

## НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІ ПРОЦЕСИ ОДЕРЖАННЯ БОРВУГЛЕЦЕВИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Викладено підхід за способом отримання гідридів бору та визначення константи швидкості розкладання діборану в проточному термохімічному реакторі ізобарного типу за умов осадження твердого осаду як кристалічного бору на поверхні вуглецевих волокон. Термохімічний реактор ізобарного типу забезпечує контрольовані умови реакції шляхом підтримки постійного тиску усередині реактора. Це дозволяє стабілізувати режим реакції та забезпечити однорідну розподілення реагентів у системі. Методика визначення константи швидкості розкладання діборану базується на аналізі динаміки формування кристалічного бору на поверхні вуглецевих волокон. За допомогою експериментів і математичного моделювання встановлюються залежності між умовами реакції, швидкістю розкладання діборану та осадженням кристалічного бору. Отримані результати дозволяють оптимізувати процес отримання гідридів бору шляхом регулювання умов реакції та вибору оптимальних параметрів реактора. Це може призвести до покращення якості гідридів бору, забезпечуючи більш високу чистоту та однорідність продукту. Осадження кристалічного бору на поверхні вуглецевих волокон допомагає уникнути домішок та забруднень, що можуть вплинути на властивості гідридів бору. Крім того, використання проточного термохімічного реактора ізобарного типу дозволяє забезпечити стабільні умови реакції, що сприяє однорідному формуванню продукту. Запропонований підхід для отримання гідридів бору та визначення константи швидкості розкладання діборану в проточному термохімічному реакторі ізобарного типу з осадженням кристалічного бору на поверхні вуглецевих волокон відкриває перспективи для поліпшення якості цих матеріалів та розвитку їхнього використання у різних галузях науки й технологій.

Ключові слова: діборан, вуглецеві волокна, осадження, композиційні матеріали

*Вступ.* Одним із перспективних напрямків сучасного матеріалознавства є створення термостійких високоміцних композиційних матеріалів із низькою питомою вагою. До таких матеріалів відносяться боровуглецеві композити на основі вуглецевих волокон та борної матриці, що мають щільність у межах  $1,6 \dots 1,8 \text{ г/см}^3$  [1; 2].

Борну матрицю можна отримати шляхом осадження бору з газової фази у вигляді суміші бору трихлориду ( $\text{BCl}_3$ ) і водню [3]. Температура розкладання трихлориду бору знаходиться в межах  $1373 \dots 1773 \text{ К}$ , а необхідні характеристики бору реалізуються лише у вузькому температурному інтервалі допустимої зони розкладання трихлориду бора. Для зв'язування атомів хлору, що звільнилися, застосовується водень, при цьому має місце проблема утилізації газоподібного хлориду водню.

Найбільш перспективним є отримання борної матриці розкладанням діборану ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), який отримують прямою взаємодією бору та водню при високих температурах. Процес



утворення діборану реалізується в середньотемпературній плазмі з газодинамічною фіксацією продуктів реакції, за якої швидкість охолодження досягає  $10^6$  град/с.

Найважливішим із гідридів бору є діборан – вихідний продукт для отримання інших гідридів бору, тому розробці методів його отримання приділялося багато уваги [4]. Відомо велика кількість різних способів отримання діборану, які можуть бути поділені на 3 основні групи [4; 5]: відновлення сполук бору воднем; відновлення галогенідів та деяких інших сполук бору простими та комплексними гідридами; розкладання боргідридів металів та інших похідних бороводнів.

Відмінністю способів першої групи від інших є те, що в результаті відновлення з'єднання бору воднем виходить суміш діборану з іншими газоподібними продуктами, що підлягає подальшому поділу, який зазвичай проводиться методом низькотемпературної ректифікації. Способи, що відносяться до другої та третьої груп, як правило, призводять до отримання нерозведеного діборану, так як другий продукт реакції в цих способах зазвичай твердий, але діборан, що отримується цими способами, може містити пари розчинника [4]. Промислове застосування знайшли способи першої групи, а другої та третьої – лабораторне.

Загальним недоліком всіх методів є необхідність очищення різних побічних продуктів або використаних для процесів розчинників. Уникнути появи різних побічних продуктів можна під час здійснення реакції взаємодії бору безпосередньо з воднем.

У роботі [6] описується отримання  $B_2H_6$  прямою взаємодією бору з воднем при  $1000\text{--}1300$  К, але досягти скільки-небудь прийнятної для практики виходу гідриду дослідникам не вдалося, що, мабуть, пов'язано з умовами проведення досліджень.

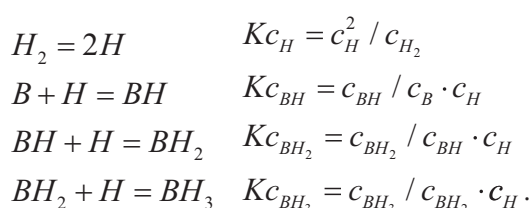
Виходячи з вищесказаного видно, що найперспективнішими будуть методи інтенсифікації прямого синтезу діборану взаємодією бору з воднем. Ця стаття присвячена термодинамічному аналізу взаємодії бору з воднем при температурах від  $298$  до  $3500$  К.

Отриманий діборан подають до реактора розкладання, в робочому обсязі якого в інтервалі температур  $738\text{--}983$  К відбувається осадження бору на каркасі з вуглецевих волокон, нагрітих прямим пропусканням електричного струму до температури  $983$  К, яке не супроводжується появою додаткових хімічно активних продуктів. У таких умовах одержують монокристалічну борну матрицю, яка рівномірно покриває вуглецевий каркас.

Практична реалізація процесу одержання боровуглецевих композитів вимагає знаходження точних значень технологічних параметрів: температури та концентрації діборану, а також швидкості його подачі в реактор.

*Постановка задачі.* Завданням цих досліджень є оцінка принципової можливості отримання гідридів бору при температурах вище  $2000$  К, визначення оптимального значення загального тиску та температури в системі, розрахунок мольних часток компонентів рівноважної суміші при оптимальних значеннях  $P$ ,  $T$  та співвідношенні В/Н, розробка методики визначення константи швидкості хімічної реакції і товщини дифузійного шару в процесі осадження бору на поверхні вуглецевих волокон у проточному реакторі ізотермічного типу на основі опису фізико-хімічних процесів, що відбуваються.

*Основна частина дослідження.* Хімічна рівновага у системі бор – водень визначатиметься такими реакціями:



Розрахувати рівноважний стан суміші можна за допомогою системи рівнянь:

$$\begin{aligned}
 Kc_H &= c_H^2 / c_{H_2} \\
 Kc_{BH} &= c_{BH} / c_B \cdot c_H \\
 Kc_{BH_2} &= c_{BH_2} / c_{BH} \cdot c_H \\
 Kc_{BH_3} &= c_{BH_3} / c_{BH_2} \cdot c_H \\
 c_{H_2} + c_H + c_B + c_{BH} + c_{BH_2} + c_{BH_3} &= 1 \\
 \frac{B}{H} &= \frac{c_B + c_{BH} + c_{BH_2} + c_{BH_3}}{2c_{H_2} + c_H + c_{BH} + 2c_{BH_2} + 3c_{BH_3}}.
 \end{aligned} \quad (1)$$

Оптимальні значення В/Н, відповідних констант рівноваги та загального тиску визначалися з довідкових даних [6] і склали 0,0333 та 100кПа відповідно.

Залежність констант рівноваги освіти ВН, ВН<sub>2</sub>, ВН<sub>3</sub> від температури представлена рисунку 1.

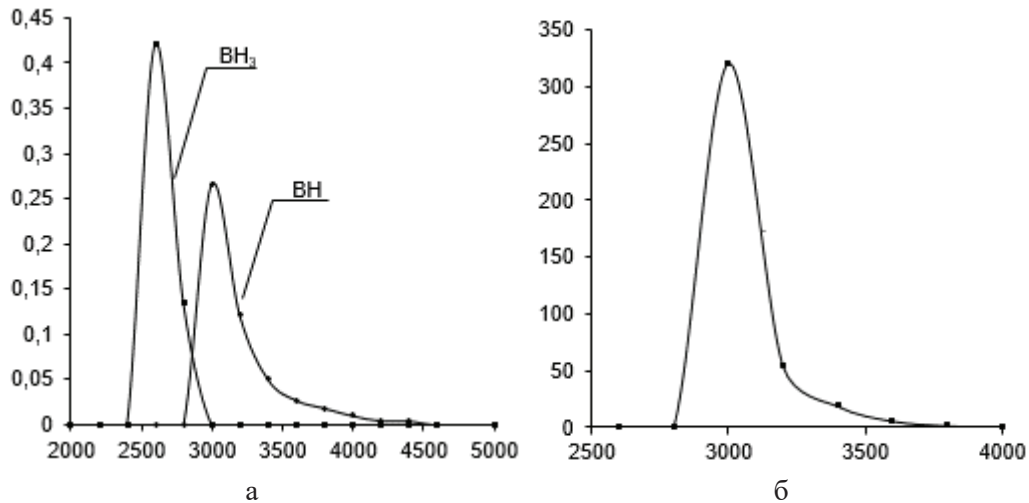


Рисунок 1 – Залежність  $K_c$  ВН та ВН<sub>3</sub> (а)  $K_c$  ВН<sub>2</sub> (б) від температури

Отримані значення  $K_c$  дозволяють спростити систему (1), так як, можна знехтувати наявністю ВН і ВН<sub>3</sub>, тоді рівняння набудуть наступного вигляду:

$$\begin{aligned}
 Kc_H &= c_H^2 / c_{H_2} \\
 Kc'_{BH_2} &= c_{BH_2} / c_B \cdot c_H^2 = Kc_{BH} \cdot Kc_{BH_2} \\
 c_{H_2} + c_H + c_B + c_{BH_2} &= 1 \\
 \frac{B}{H} &= \frac{c_B + c_{BH_2}}{2c_{H_2} + c_H + 2c_{BH_2}}
 \end{aligned} \quad (2)$$

Результати розрахунку подано на рис. 2.

Розрахунковим шляхом показано, що за 3000 К можливе отримання рівноважної газової суміші з мольною часткою ВН<sub>2</sub> до 3,5%, що у разі миттєвого охолодження дасть 1,5–1,9% В<sub>2</sub>Н<sub>6</sub> та інших гідридів бору.

Для практичного здійснення процесу необхідно використовувати плазматрон із подальшим охолодженням плазми (рис. 3). Швидкість охолодження має становити величину порядку  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  с/1000 К. Успішна реалізація такої схеми дасть змогу

отримувати гідриди бору без домішок інших сполук елементів, тобто схема очищення зведеться до розподілу різних гідридів.

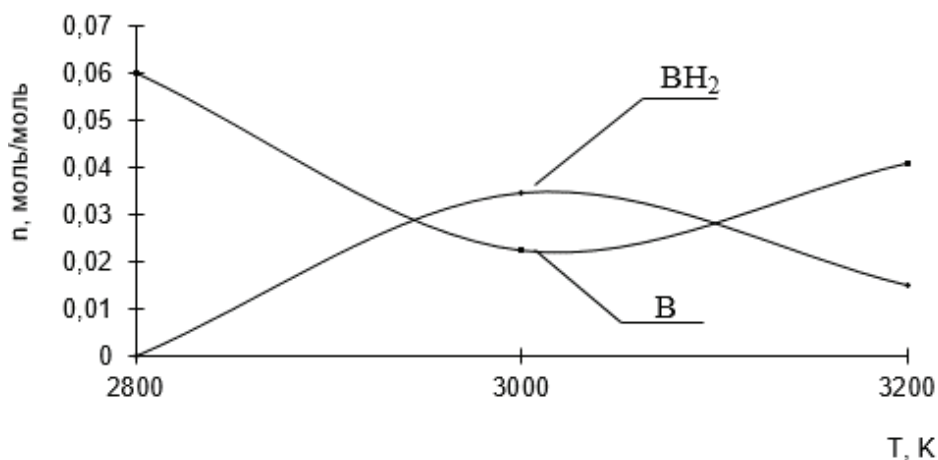
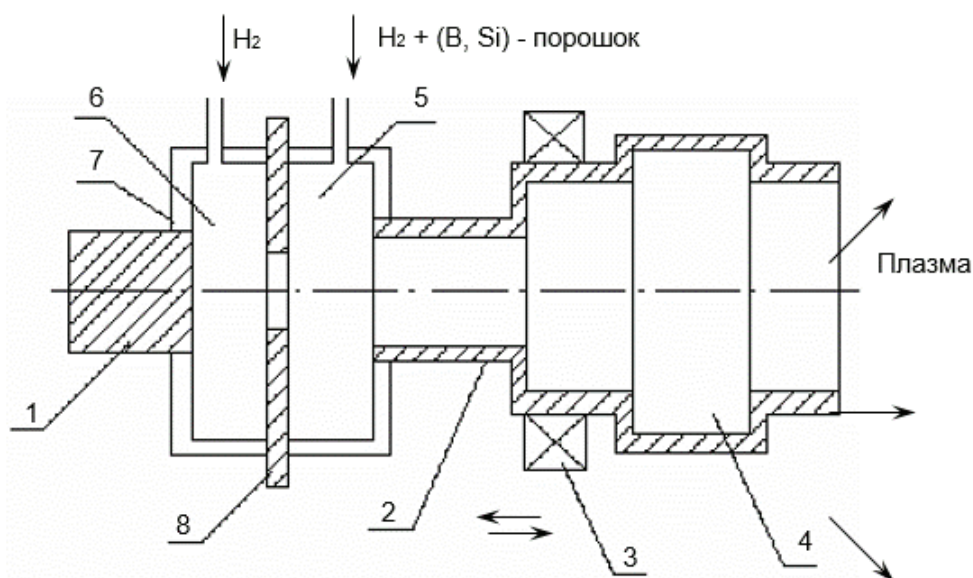


Рисунок 2 – Залежність рівноважних концентрацій ВН<sub>2</sub> і від температури при В/Н = 0,0333 і Р = 100кПа



1 – катод; 2 – анод, 3 – магніт, 4, 5, 6 – вихрові камери;  
7 – ізолятори; 8 – міжелектронна вставка  
Рисунок 3 – Схема плазматрону для отримання гідридів бору:

Для осадження борної матриці використовують термохімічний проточний реактор представлений на рисунку 3.

На вхід реактора даного типу подають гідрид бору, на виході реактора отримують діборан який не прореагував, а також продукти повного і неповного розкладання. Реактор для осадження бору є ізобарним, що дозволяє спростити моделювання даного процесу [7].

У реакторах даного типу реалізується конвективно-дифузійне перенесення маси газу, що реагує.

Рівняння перенесення речовини в умовах хімічного перетворення для поточного середовища має вигляд [8]:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} + \operatorname{div} \vec{q}_{\text{диф},i} + \operatorname{div} \vec{q}_{\text{конв},i} = q_{\text{хим},i}, \quad (3)$$

де  $\rho_i$  – парціальна щільність  $i$ -го компонента середовища, що реагує;  $\vec{q}_{\text{диф},i}$  – вектор питомого потоку дифузійного перенесення маси  $i$ -го компонента;  $\vec{q}_{\text{конв},i}$  – вектор питомого конвективного перенесення  $i$ -того компонента;  $q_{\text{хим},i}$  – питома об'ємна продуктивність процесу хімічного перетворення;  $\tau$  – час процесу.

Питома об'ємна продуктивність процесу хімічного перетворення може бути описана співвідношеннями виду:

$$q_{\text{хим},i} = k_i \cdot \sum_{i=1}^N \rho_i^{n_i} \quad (4)$$

де  $k_i$  – константа швидкості хімічної реакції  $i$ -го компонента;  $n_i$  – порядок реакції по  $i$ -му компоненту.

Вектор питомого перенесення маси  $i$ -го компонента у разі дифузії та конвекції визначається відповідно до співвідношення:

$$\begin{aligned} \vec{q}_{\text{диф},i} &= -D_{iN} \cdot \nabla \rho_i \\ \vec{q}_{\text{конв},i} &= \vec{U} \cdot \rho_i \end{aligned} \quad (5)$$

де  $D_{iN}$  – коефіцієнт дифузії  $i$ -того компонента в газовому середовищі з  $N$  компонентами,  $\text{m}^2/\text{c}$ ;  $\vec{U}$  – швидкість потоку газового середовища.

Для зручності розгляду рівняння (3) подають через мольні концентрації і після підстановки співвідношень (4) і (5) отримують:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \operatorname{div} (\vec{U} \cdot C_i - D_{iN} \cdot \nabla C_i) = k_i \cdot \sum_{i=1}^N C_i^{n_i} \quad (6)$$

де  $C_i$  – концентрація  $i$ -го компонента обсягом реакційної середовища.

У разі коли відбувається хімічна взаємодія речовин і з'являється необхідність дослідження конвективно-дифузійного перенесення кожного компонента, складають систему, що містить  $N$  рівнянь типу (6), записаних для  $N$  концентрацій.

Вважаючи, що об'ємні реакції відсутні, рівняння (6) можна записати як

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \operatorname{div} (\vec{U} \cdot C_i - D_{iN} \cdot \nabla C_i) = 0. \quad (7)$$

Інтегрування рівняння (5) передбачає відомими початкові та граничні умови процесу.

Початкові умови описують розподіл концентрації за реакційним обсягом у початковий час. Граничні умови визначають умови хімічної взаємодії на межі сполучення реакційних газів та нагрітих поверхонь, її газопроникність та активність.

Щільність потоку компонентів газового середовища на реакційну поверхню визначається співвідношенням:

$$j_k^i = D_{iN} \cdot \left. \frac{\partial C_i}{\partial \Pi} \right|_{\Gamma} = q_{\text{г.хим.р}}^i \quad (8)$$

де  $q_{\text{г.хим.р}}^i$  – швидкість гетерогенної хімічної реакції;  $\Gamma$ ,  $\Pi$  – межа та нормаль реакційної поверхні відповідно.

Якщо швидкість реакції задають першим порядком, то одержують співвідношення:

$$q_{\text{г.хим.р}}^i = k_i^{\text{г}} \cdot C_0^i \cdot S_{\text{num}} \quad (9)$$

де  $k_i^{\text{г}}$  – константа швидкості гетерогенної реакції;  $C_0^i$  – концентрація  $i$ -го компонента газового середовища на поверхні;  $S_{\text{num}}$  – питома площа реакційної поверхні.

Очевидно, що концентрація реакційних газів у поверхні буде змінюватися доти, поки швидкість дифузії з обсягу реактора на реакційну поверхню і швидкість хімічних

реакцій на поверхні відрізнятимуться один від одного. З часом у реакційній поверхні встановиться стаціонарна концентрація реакційного газу, а швидкості дифузії та хімічних реакцій залишатимуться рівними. Якщо прийняти закон зміни концентрації від ядра реактора до лінійної реакційної поверхні, то градієнт концентрації визначатиметься рівнянням [5]:

$$\frac{dC}{d\Pi} = \frac{C_i - C_0}{\delta}, \quad (10)$$

де  $\delta$  – товщина дифузійного шару.

Підставляючи вирази (9) і (10) рівняння (8) отримують співвідношення між концентрацією газу в потоці і на питомій реакційній поверхні реактора:

$$D_{iN} \cdot \frac{(C_i - C_0^i)}{\delta} = S_{yo} \cdot k_i^z \cdot C_0^i. \quad (11)$$

З цього співвідношення виходить, що:

$$C_0^i = \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_{num.} \cdot k_i^z + \beta_i}, \quad (12)$$

де  $\beta_i$  – константа швидкості дифузії ( $\beta_i = D_i/\delta$ ).

З метою подальшого спрощення рівняння (7) вводять такі припущення:

- розглядають круговий циліндричний реактор, для якого всі функції, що описують структуру газових потоків, не залежать від окружної координати;
- швидкість газового потоку спрямована вздовж осі реактора, а швидкість дифузії газів вздовж осі зневажливо мала;
- розглядають лише стаціонарний, встановлений та ізотермічний режим роботи реактора;
- усі гомогенні та гетерогенні реакції відповідають першому порядку.

В реакторі реакційною поверхнею служить площа поверхні вуглецевого волокна та трубчастого каркасу, на якому закріплено волокно. Враховуючи незначну товщину вуглецевого волокна, покладеного в напрямку радіусу до каркаса, і досить великі зазори між окремими волокнами, дифузійними процесами в обсязі волокна з високим ступенем достовірності можна знехтувати.

Питома поверхня вуглецевого волокна на одиницю довжини каркасу може бути записана як

$$S_{num.}^B = \frac{2m}{r \cdot \rho \cdot L}, \quad (13)$$

де  $m$  – маса вуглецевого волокна, покладеного по довжині каркаса;  $r$ ;  $\rho$  – радіус та щільність вуглецевого волокна відповідно;  $L$  – довжина укладання волокна на каркасі.

Питома реакційна поверхня одиниці довжини реактора може бути задана співвідношенням:

$$S_{num.} = \left( 2\pi \cdot R + \frac{2m}{r \cdot \rho \cdot L} \right), \quad (14)$$

де  $R$  – радіус трубчастого каркаса.

З урахуванням прийнятих припущень рівняння (7) можна записати у наступному вигляді:

$$\frac{d(U \cdot C_i)}{dz} + k_i^z \cdot \frac{\beta_i \cdot C_i}{S_{num.} \cdot k_i^z + \beta_i} = 0, \quad (15)$$

де  $U$  – швидкість потоку по осі реактора;  $z$  – координатна вісь, спрямована по осі реактора.



На реакційній поверхні реалізують процес осадження твердого осаду у вигляді полі-кристалічного бору за реакцією:



Процес розкладання діборану (16) відбувається у інтервалі температур 773...973 К появою газоподібного продукту – водню.

При проходженні цієї реакції концентрація діборану по довжині реактора зменшуватиметься, шляхом його розкладання та розведення воднем.

Задаючи ступінь розкладання діборану змінної  $\alpha$ , з урахуванням реакції (16), можна записати розподіл концентрації хімічних продуктів та речовин по довжині реактора:

$$C^{H_2} = 3\alpha \cdot C_{ex}^{B_2H_6}; \quad (17)$$

$$C^{B_2H_6} = C_{ex}^{B_2H_6} \cdot (1 - 4\alpha); \quad (18)$$

$$U = U_{ex} \cdot (1 + 2\alpha), \quad (19)$$

де  $C_{ex}^{B_2H_6}$  – концентрація діборану на вході в реактор;  $U_{ex}$  – швидкість газового потоку на вході в реактор.

З урахуванням співвідношень (17)-(19), рівняння (13) можна переписати у вигляді:

$$\left( \frac{2 + 16\alpha}{1 - 4\alpha} \right) \cdot \frac{d\alpha}{dz} + \frac{\Omega}{\theta + \beta} = 0, \quad (20)$$

$$\text{де } \Omega = \frac{k_{B_2H_6}^2 \cdot \beta}{U_{ex}}; \quad \theta = S_{num.} \cdot k_{B_2H_6}^2.$$

Для рівняння (20) граничну умову задають у вигляді:

$$\alpha|_{z=0} = 0. \quad (21)$$

Рішення рівняння (20) за умови (21) має вигляд:

$$4\alpha - 1,5 \ln(1 - 4\alpha) = \frac{\Omega \cdot z}{\theta + \beta}. \quad (22)$$

Ступінь розкладання діборану в умовах експерименту є величиною досить малою. У цьому випадку, розкладаючи логарифм до ряду Макларена і нехтуючи членами другого порядку малості, ступінь розкладання діборану можна записати у вигляді:

$$\alpha = \frac{\Omega \cdot z}{10 \cdot (\theta + \beta)}. \quad (23)$$

З рівняння (19) випливає:

$$\alpha|_{z=L} = 0,5 \left( \frac{U_{вих}}{U_{ex}} - 1 \right), \quad (24)$$

де  $U_{вих}$  – швидкість реакційних газів на виході з реактора.

З рівності співвідношення (23), записаного для  $z = L$ , та співвідношення (24) після нескладних перетворень можна записати:

$$k_{B_2H_6}^2 = \frac{5D_U \cdot \beta}{(\beta \cdot \alpha - 5D_U \cdot S_{num.})}, \quad (25)$$

де  $D_U = U_{вих} - U_{ex}$ .

Рівняння (25) визначає значення константи швидкості розкладання діборану на поверхні вуглецевих волокон, закріплених на трубчастому каркасі.

Вимірне значення швидкості осадження бору на поверхні вуглецевих волокон визначиться як:

$$W_l = \frac{\Delta m \cdot (z + \Delta z)}{\rho_B \cdot S_{y\delta} \cdot \Delta z \cdot \tau}, \quad (26)$$

де  $W_l$  – лінійна швидкість осадження бору;  $\Delta m$  – маса обложеного бору на довжині  $\Delta z$  у точці  $z$ ;  $\rho_B$  – питома вага бору.

Розрахункове значення швидкості осадження бору може бути обчислено з використанням співвідношення:

$$W_l = \frac{k_{B_2H_6}^z \cdot \beta \cdot C_{ex}^{B_2H_6} \cdot [1 - \alpha(z)] \cdot S_{num.}}{S_{num.} \cdot k_{B_2H_6}^z + \beta}. \quad (27)$$

З рівності правих частин співвідношень (26) та (27) випливає:

$$\beta = \frac{\Delta m}{\left[ C_{ex}^{B_2H_6} \cdot (1 - \alpha) \cdot \rho_B \cdot S_{num.} \cdot \Delta z \cdot \tau \right] - \frac{\Delta m}{k_{B_2H_6}^z \cdot S_{num.}}}. \quad (28)$$

Співвідношення (28) задає значення швидкості дифузії реакторних газів обсягу реактора на реакційну поверхню розкладання діборану. З урахуванням залежності  $\beta$  від коефіцієнта дифузії досить просто визначити товщину дифузійного шару.

*Висновок.* Запропоновано плазмохімічний метод отримання гідридів бору. На основі розв'язання задачі перенесення газового середовища у круговому проточному реакторі з розкладанням діборану на нагрітій поверхні вуглецевих волокон побудовано методику визначення констант швидкостей його розкладання та дифузії з об'єму реактора на поверхню вуглецевих волокон.

Плазмохімічний метод отримання гідридів бору є перспективним технологічним рішенням, оскільки він дозволяє контролювати процес отримання гідридів бору з високою точністю. Використання кругового проточного реактора з розкладанням діборану на нагрітій поверхні вуглецевих волокон забезпечує ефективне змішування газового середовища і збільшує площу контакту між реагентами, що сприяє високій швидкості реакції.

Методика визначення констант швидкостей розкладання діборану та дифузії з об'єму реактора на поверхню вуглецевих волокон є важливим кроком у розробці та оптимізації процесу отримання гідридів бору. Вона дозволяє встановити взаємозв'язок між фізичними параметрами реактора та швидкостями процесів, що відбуваються на його поверхні. Це дає змогу підібрати оптимальні умови реакції, забезпечити максимальну продуктивність та знизити втрати реагентів. Крім того, розроблена методика може бути використана для оптимізації процесу отримання гідридів бору, зокрема, для визначення оптимальних параметрів реактора та умов реакції. Це дозволяє знизити енергетичні витрати, підвищити виходи продукту та зменшити утворення бокових продуктів.

Таким чином, запропонована методика є важливим кроком у вдосконаленні плазмохімічного методу отримання гідридів бору. Загалом, запропонована методика визначення констант швидкостей розкладання діборану та дифузії впроваджує новий підхід до отримання гідридів бору, що є важливим матеріалом у багатьох галузях науки і технологій. Вона відкриває перспективи для поліпшення процесу отримання цих матеріалів і сприяє подальшому розвитку плазмохімічних методів синтезу гідридів бору.

### Бібліографічний перелік

1. Справочник по композиционным материалам / под ред. Дж. Любина. Москва : Машиностроение, 1988. 448 с.
2. Портной К.И., Салибеков С.Е., Светлов И.Л., Чубаров В.К. Структура и свойства композиционных материалов. Москва : Машиностроение, 1979. 252с.

3. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. Москва : Химия, 1972. 375с.
4. Жигач А.Ф., Станисевич Д.С. Химия гидридов. Ленинград : Химия, 1969. 676 с.
5. Девярых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. Москва : Наука, 1974. 206 с.
6. Сурис А.Л. Термодинамика высокотемпературных процессов. Москва : Metallurgy, 1985. 565 с.
7. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. Москва : Высшая школа, 1988. 392 с.
8. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Москва : Наука, 1967. 491 с.

### References

1. Directory of composite materials / ed. by J. Lyubyn. Moscow : Mashinostroenie, 1988. 448 p.
2. Portnoi K.I., Salibekov S.E., Svetlov I.L., Chubarov V.K. Structure and properties of composite materials. Moscow : Mashinostroenie, 1979. 252p.
3. Konkin A.A. Carbon and other heat-resistant fibrous materials. Moscow : Chemistry, 1972. 375p.
4. Zhigach A.F., Stanysevych D.S. Chemistry of hydrides. Leningrad : Chemistry, 1969. 676 p.
5. Devyatykh H.G., Zorin A.D. Volatile inorganic hydrides of special purity. Moscow : Nauka, 1974. 206 p.
6. Surns A.L. Thermodynamics of high-temperature processes. Moscow : Metallurgy, 1985. 565 p.
7. Denisov E.T. Kinetics of homogeneous chemical reactions. Moscow : Higher School, 1988. 392 p.
8. Frank-Kamenetsky D.A. Diffusion and heat transfer in chemical kinetics. Moscow : Nauka, 1967. 491 p.

**Skachkov Viktor**, Professor, Doctor of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0002-4447-4641

**Berezhna Olga**, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0001-6728-5221

**Karpenko Hanna**, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-3504-0283

**Varchenko Dmytro**, Postgraduate Student, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0009-0007-0993-0545

### LOW-TEMPERATURE PROCESSES OF OBTAINING BORON-CARBON COMPOSITE MATERIALS

An approach based on the method of obtaining boron hydrides and determining the rate constant of diborane decomposition in a flow thermochemical reactor of the isobaric type under the conditions of deposition of a solid precipitate as crystalline boron on the surface of carbon fibers is outlined. An isobaric thermochemical reactor provides controlled reaction conditions by maintaining a constant pressure inside the reactor. This makes it possible to stabilize the reaction mode and ensure uniform distribution of reagents in the system. The method of determining the diborane decomposition rate constant is based on the analysis of the dynamics of the formation of crystalline boron on the surface of carbon fibers. With the help of experiments and mathematical modeling, the dependences between the reaction conditions, the rate of decomposition of diborane and the deposition of crystalline boron are established. The obtained results make it possible to optimize the process of obtaining boron hydrides by adjusting the reaction conditions and choosing the optimal parameters of the reactor. This can lead to an improvement in the quality of the boron hydrides, providing

---

higher product purity and uniformity. Deposition of crystalline boron on the surface of carbon fibers helps to avoid impurities and impurities that can affect the properties of boron hydrides. In addition, the use of a flow thermochemical reactor of the isobaric type allows to ensure stable reaction conditions, which contributes to the uniform formation of the product. The proposed approach for obtaining boron hydrides and determining the rate constant of diborane decomposition in a flow thermochemical reactor of the isobaric type with deposition of crystalline of boron on the surface of carbon fibers opens up prospects for improving the quality of these materials and developing their use in various fields of science and technology.

Keywords: diborane, carbon fibers, deposition, composite materials

Стаття надійшла до редакції 01.04.2023 р.

**Ільїн Сергій Віталійович**, кандидат технічних наук, доцент, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-3563-9536

**Погребна Юлія Сергіївна**, аспірант, Запорізький національний університет, ORCID: 0009-0003-0976-8964

**Волков Єгор Володимирович**, аспірант, Запорізький національний університет, ORCID: 0009-0002-8659-4964

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

## РОЗРАХУНОК ТА ВИКОРИСТАННЯ КОТЛА-УТИЛІЗАТОРА У ВІТЧИЗНЯНІЙ МЕТАЛУРГІЇ ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ПРОЦЕСІВ ТЕПЛОМАСООБМІНУ

Рациональне використання паливно-енергетичних ресурсів, охорона навколишнього середовища відносяться до найважливіших проблем, що стоять перед людством. Високотемпературні процеси здійснюються у технологічних печах (металургійна, хімічна, нафтохімічна та інші галузі промисловості) за надзвичайно низького коефіцієнта використання органічного палива (20–40%). Як результат ці виробництва викидають гази, температури яких перевищують іноді 1000 °С, токсичні речовини, дрібнодисперсний пил застосовуваної сировини та інші технологічні відходи, які забруднюють довкілля. Тому переробка та експлуатація відходів цих технологічних процесів є важливим завданням, виконання якого можливе на основі використання їх теплоти в котлах-утилізаторах або при спільній організації технологічного та енергетичного процесів в енерготехнологічних агрегатах. В статті представлено розрахунок котла-утилізатора, зведений у таблиці. Вибір оптимальних параметрів обладнання для кращого введення в експлуатацію без порушення технологічного процесу. В цілому дане обладнання має ряд переваг. А саме: простота його виконання, надійність в експлуатації, надійність роботи теплопередаючих елементів та висока ефективність процесів тепломасообміну, відносно малий гідравлічний опір, автономність і т. д. Використання вторинних енергоресурсів будь-яких видів в технологічних процесах пов'язане з підвищенням енергетичної ефективності, поліпшенням показників технологічних процесів і умов навколишнього середовища, тобто в єдиний процес зведені технологія і енергетика. Введення котла-утилізатора може істотно підвищити економічний ефект виробництва. Звільнену і отриману теплову енергію можна використовувати в якості перетворень в механіку, що дозволяє забезпечити автономність джерел енергії котлівутилізаторів.

Ключові слова: котел-утилізатор, термосифони, промисловість, сучасна металургія, тепломасообмін, енергетика

*Вступ.* Термосифонний котел-утилізатор призначений для охолодження високотемпературних відхідних виробничих газів технологічних установок з метою їх подальшої технологічної переробки та очистки, використання фізичної теплоти відхідних газів технологічних агрегатів та промислових печей з отриманням насиченої пари для теплопостачання та технологічних потреб підприємства.

*Постановка завдання.* Проаналізувавши сучасний стан та конструктивні особливості вітчизняних котлів-утилізаторів, які використовуються на підприємствах, розглянути перспективні напрямки впровадження більш сучасних та найбільш енергетично вигідних конструкцій.



*Методика дослідження.* Задачами розрахунку природної циркуляції можуть бути вибір оптимальної компоновки контурів котельного агрегату, перевірка надійності випарних поверхонь нагрівання та розробка заходів для підвищення їхньої надійності.

Розрахунком природної циркуляції визначаються швидкості води, кратності циркуляції та корисні напори в контурах, запаси надійності по застою, умови руху в опускних трубах, надійність при нестационарних режимах, а також інші показники, пов'язані з конструктивними особливостями поверхонь нагріву. Схема розміщення труб в пучку термосифона представлено на рисунку 1.

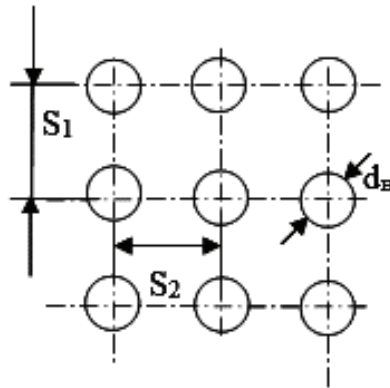


Рисунок 1 – Схема розміщення труб у термосифоні

Приймаємо кількість труб поперек потоку  $n_1$ , тоді ширина газоходу, м:

$$a = S_1(n_1 - 1) + d_3.$$

Висота зони нагріву термосифонів  $l_n$ , прохідний переріз для газів, м<sup>2</sup>:

$$f_{\Gamma} = a \times l_n - n_1 \times d_3 \times l_n = l_n \times (a - d_3 n_1).$$

Швидкість газів, м/с

$$W_{\Gamma} = \frac{V_{\Gamma}}{f_{\Gamma}}.$$

Конвективний коефіцієнт тепловіддачі зі сторони газів, Вт/(м<sup>2</sup>·К):

$$\alpha_{\Gamma}^k = \alpha_n^k C_z C_s C_{\phi},$$

де  $\alpha_{\Gamma}^k$  – нормативний коефіцієнт тепловіддачі визначений по номограмі, Вт/(м<sup>2</sup>·К);  $C_z C_s C_{\phi}$  – поправки відповідно на кількість рядів вздовж потоку, на кроки труб і на зміну фізичних властивостей потоку, визначаються по номограмі [2].

У зв'язку з різноманіттям конструкцій окремих циркуляційних контурів парових котельних агрегатів [7], їх параметрів, а деяких випадках, і взаємозв'язком контурів розрахунок циркуляції, як правило, повинен виконуватися для всіх контурів котельного агрегату. Для однотипних контурів допускається розрахунок лише тих контурів, які знаходяться в найгірших умовах по рівномірності та інтенсивності обігріву і конструктивним особливостям.

Для всіх підйомних, опускних, рециркуляційних, водо- та пароперепускних труб по кресленням визначаються наступні величини:

- кількість труб та колекторів та їхні внутрішні діаметри;
- довжини та висоти труб з розділенням труб на ділянки (в тому числі і висота перевищення над рівнем води);
- кути нахилу ділянок підйомних труб, по відношенню до горизонталі;

– місцеві опори;  
– конструктивні характеристики сепараційних установок, опір яких впливає на умови циркуляції.

Висота підйомних труб виведених у водяний об'єм барабана або колектор, визначають як різницю відміток їх вводу і виводу[5].

Висота підйомних труб, що виходять в паровий простір барабану, визначається від місця виходу з нижнього колектора (або барабана) до рівня води в барабані; висота перевищення – води в барабані до найвищої відмітки труби; при наявності верхніх декількох барабанів вона визначається від барабана, до якого приєднані опускні труби контуру.

Висота контуру дорівнює сумі висот послідовних підйомних елементів.

Повна довжина підйомних труб включає в себе і ділянки, розміщені вище осі барабану.

Визначення корисних напорів підйомних елементів та гідравлічних опорів опускної системи контуру виконується при декількох (зазвичай трьох) попередньо прийнятих витратах води, яка циркулює в ньому.

Кількість води, яка проходить по опускним трубам простих контурів дорівнює кількості води, яка приймається при розрахунку корисних напорів підйомних труб.

Витрата води в підйомних трубах розраховується, кг/год:

$$G = 3,6 \times \rho' \times F \times W_B,$$

де  $\rho'$  – густина води на лінії насичення, кг/м<sup>3</sup>;  $F$  – переріз елемента (труби), м<sup>2</sup>;  $W_B$  – швидкість циркуляції (попередньо прийнята), м/с.

Для розрахунку рухомих опорів підйомних труб згідно з значеннями швидкостей циркуляції й приведеними швидкостями пари для всіх ділянок розраховуються швидкості суміші, м/с

$$W_{\text{сум}} = W_B \cdot \left( 1 + \chi \left( \frac{\rho'}{\rho''} - 1 \right) \right).$$

Рухаючий напір кожного контуру розраховується окремо для кожного елемента або його ділянки. Для відповідного контуру, Па

$$S_{\text{відв}} = h_n \times \phi_{\text{відв}} \times (\rho' - \rho''),$$

де  $\phi_{\text{відв}}$  – напірний паровміст визначається за допомогою номограм;  $h_n$  – висота паровмісної ділянки, яка розраховується, м.

Корисний напір в елементах паровідвідних труб визначається як різниця рухаючого напору та гідравлічного опору, Па

$$S_{\text{ВІДВ}}^{\text{КОР}} = S_{\text{відв}} - \Sigma \Delta P,$$

де  $\Sigma \Delta P$  – сума місцевих опорів та втрат тиску на тертя, Па.

Розрахунок опорів опускних та рециркуляційних труб виконується для трьох значень витрат води, прийнятих для опускних та рециркуляційних труб[5]. Опір опускних та рециркуляційних труб визначається як сума гідравлічного опору і зменшення маси стовпця середовища в цих трубах через занесення в них пари, Па

$$\begin{aligned} \Delta P_{\text{оп}} &= \Delta P + \Delta S_{\text{нив}}; \\ \Delta S_{\text{нив}} &= \overline{\phi_{\text{оп}}} (\rho' - \rho'') h_{\text{оп}} + (\rho' - \rho'') h_{\text{оп}}; \\ \Delta P &= \Sigma \xi \left( W_{\text{оп}}^2 / 2g \right) \rho'. \end{aligned}$$

Гідравлічна характеристика (рис. 2) простих циркуляційних контурів визначається шляхом сумування корисних напорів окремих елементів для кожного з прийнятих

значень витрат води. Дійсні витрати циркулюючої в контурах води та їхні корисні напори визначаються графічно за точкою перетину гідравлічних характеристик підйомної системи труб і загальних елементів опускної системи або паровідвідних труб [13].

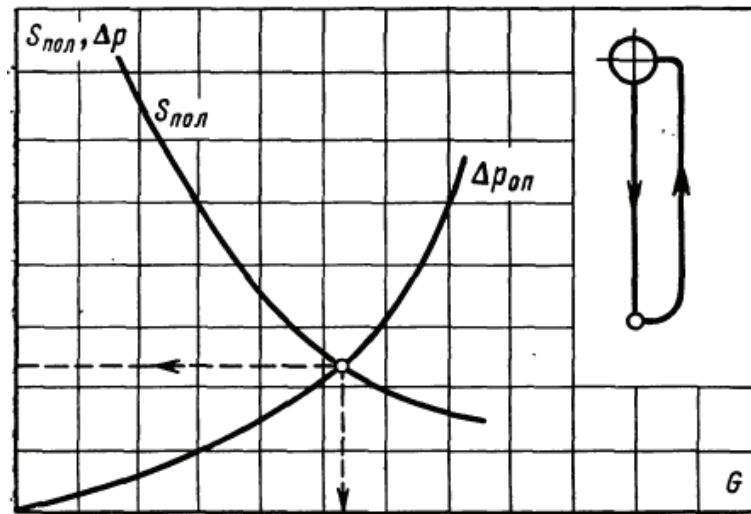


Рисунок 2 – Визначення умов циркуляції в простих контурах

Після визначення середніх витрат в окремих контурах та їх елементах слід перевірити правильність попередньо прийнятих в розрахунках величин:

- кратність циркуляції;
- числа опускних рядів в нагріваємих опускних пучках;
- витрат води та опорів, попередньо прийнятих при зведенні балансів в особливо складних контурах.

Кратність циркуляції в котлі визначається залежністю:

$$K = G_{on} / D,$$

де  $G_{on}$  – витрати водив опускних трубах, кг/год;  $D$  – паропродуктивність контурів, включених в барабан або його відсік, в який поступає живильна вода, кг/год.

*Результати розрахунків природньої циркуляції.* Проведено кількісні розрахунки гідравлічного одного із контурів термосифонного котла-утилізатора для визначення коефіцієнтів опорів трубних елементів. Отримані результати наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Коефіцієнти опорів трубних елементів

Назва	Габарити труби dH×S, мм	Коефіцієнт опору Σξ, Па/м <sup>2</sup>
Паровідвідна труба	219 × 6	3,105
Колектор	133 × 4	0,21
Паровідвідна труба від колектора ТС	57 × 3,5	2,784
Колектор верхній	133 × 4	0,889
Підйомна труба	89 × 3	0,11
Колектор нижній	133 × 4	0,947
Опускна труба	159 × 7	3,005

*Висновки.* Спираючись на принципи роботи термосифонного котла-утилізатора, розглянуті можливості його використання у різних галузях вітчизняної промисловості. Проведено розрахунок-проекування даного котла, на основі отриманих даних проводиться вибір найбільш доцільного варіанту.

**Бібліографічний перелік**

1. Губинский, В.И. *Металлургические печи. Теория и расчеты : учебник. В 2 т. Т. 2. / В.И. Губинский и др. ; под. общ. ред. В.И. Тимошпольского, В.И. Губинского. Минск : Белорус. наука, 2007. 832 с.*
2. Чейлитко, А.О. *Формування теплофізичних властивостей елементів конструкцій теплового захисту шляхом створення прогнозованих пористих структур : монографія. Запоріжжя : ЗДІА, 2017. 318 с.*
3. *Сооружение промышленных печей : справочник / под ред. А.М. Прохорова. Москва : Теплотехник, 2006. 865 с.*
4. Величко Ю.М., Племянников М.М., Бондаренко С.О. *Метод. вказівки для студ. напряму підготовки «Хімічна технологія». Київ : НТУУ «КПІ», 2010. 71 с.*
5. Величко Ю.М. *Хімія і технологія кераміки. Високотемпературні процеси : навчальний посібник / Величко Ю.М., Племянников М.М., Яценко А.П., Корнілович Б.Ю. ; за ред. чл.-кор. НАН України Б.Ю.Корніловича. Київ : Освіта України, 2016. 167 с.*
6. Крупа А.А., Городов В.С. *Химическая технология керамических материалов : учебное пособие. Київ : Вища школа, 1990. 399 с.*
7. Чейлитко А.О., Ільїн С.В., Лаврьонов А.В., Белоконь Ю.О. *Дослідження характеристик циклону для сухого очищення газів від пилу в металургії. *Металургія*. 2020. Т. 1. № 1. С. 107–114.*
8. Ошовская, Е.В. *Моделирование работы футеровки сталеразливочного ковша с переменной тепловой нагрузкой / Е.В. Ошовская, И.Н. Салмаш, Д.А. Фоменко. *Наукові праці ДонНТУ. Серія «Металургія»*. Донецьк, 2011. Вип. 13 (194). С. 198–210.*

**References**

1. Gubinsky V.I. *Metallurgical furnaces. Theory and calculations : textbook. In 2 vols. Vol. 2. / V.I. Gubinsky and others ; under community ed. V.I. Tymoshpolskyi, V.I. Gubynskyi. Minsk : Belarus. science, 2007. 832 p.*
2. Cheylytko A.O. *Formation of thermophysical properties of elements of thermal protection structures by creating predicted porous structures : monograph. Zaporizhzhia : ZDIA, 2017. 318 p.*
3. *Construction of industrial furnaces : reference book / ed. A.M. Prokhorova. Moscow : Teplotechnik, 2006. 865 p.*
4. Velichko Y.M., Plemyanikov M.M., Bondarenko S.O. *Method. instructions for students. field of training “Chemical technology”. Kyiv : NTUU “KPI”, 2010. 71 p.*
5. Velichko Yu.M. *Chemistry and technology of ceramics. High-temperature processes : a study guide / Yu.M. Velychko, M.M. Plemyanikov, A.P. Yatsenko, B. Yu. Kornilovych ; under the editorship member-cor. National academy of sciences of Ukraine B.Yu. Kornilovych. Kyiv : Education of Ukraine, 2016. 167 p.*
6. Krupa A.A., Horodov V.S. *Chemical technology of ceramic materials : textbook. Kyiv : Higher school, 1990. 399 p.*
7. Cheylytko A.O., Ilyin S.V., Lavryonov A.V., Belokon Yu.O. *Study of cyclone characteristics for dry cleaning of gases from dust in metallurgy. *Metallurgy*. 2020. Vol. 1. No. 1. P. 107–114.*
8. Oshovskaya E.V. *Modeling of lining work of a steel ladle with variable thermal load / E.V. Oshovskaya, I.N. Salmash, D.A. Fomenko. *Scientific works of DonNTU. Series “Metallurgy”*. Donetsk, 2011. Iss. 13 (194). P. 198–210.*

---

**Ilin Serhii**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-3563-9536

**Pogrebna Yuliya**, Postgraduate Student, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0009-0003-0976-8964

**Volkov Yehor**, Postgraduate Student, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0009-0002-8659-4964

**Karpenko Hanna**, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-3504-0283

### **CALCULATION AND USE OF A RECOVERY BOILER IN DOMESTIC METALLURGY TO INCREASE THE EFFICIENCY OF HEAT AND MASS EXCHANGE PROCESSES**

Rational use of fuel and energy resources, protection of the environment are among the most important problems facing humanity. High-temperature processes are carried out in technological furnaces (metallurgical, chemical, petrochemical and other branches of industry) with an extremely low coefficient of use of organic fuel (20–40%). As a result, these productions emit gases whose temperatures sometimes exceed 1000 °C, toxic substances, finely dispersed dust of the used raw materials and other technological wastes that pollute the environment. Therefore, the processing and exploitation of waste from these technological processes is an important task, the implementation of which is possible based on the use of their heat in recovery boilers or with the joint organization of technological and energy processes in energy technology units. The article presents the calculation of the boiler-utilizer, summarized in the table. Selection of optimal equipment parameters for better commissioning, without disrupting the technological process. In general, this equipment has a number of advantages. Namely: simplicity of its execution, reliability in operation, reliability of heat transfer elements and high efficiency of heat and mass exchange processes, relatively low hydraulic resistance, autonomy, etc. The use of secondary energy resources of any kind in technological processes is associated with increasing energy efficiency, improving indicators of technological processes and environmental conditions, that is, technology and energy are combined into a single process. The introduction of a recovery boiler can significantly increase the economic effect of production. The released and received thermal energy can be used as transformations into mechanics, which allows ensuring the autonomy of the energy sources of recovery boiler.

Keywords: recovery boiler, thermosyphons, industry, modern metallurgy, heat and mass exchange, energie

Стаття надійшла до редакції 15.05.2023 р.



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

**Воденнікова Ольга Сергіївна**, провідний інженер кошторисного відділу, Запорізький державний медичний університет, ORCID: 0000-0002-3747-2779

**Рагалевиц Альона Олександрівна**, інженер з метрології служби головного метролога, Відокремлений підрозділ, Запорізька атомна електростанція

## ПРОЦЕС КОРОЗІЇ МІДНО-НІКЕЛЕВОГО СПЛАВУ В ТРУБКАХ КОНДЕНСАТОРІВ ДРУГОГО КОНТУРУ АЕС

На сьогодні в умовах АЕС актуальною залишається проблема створення та підтримки фізико-хімічних властивостей теплоносіїв, які б запобігали корозійним пошкодженням конструкційних матеріалів обладнання та утворення відкладень на його поверхнях. Актуальність роботи полягає в тому, що при виборі коригувальної добавки, що є найменш агресивною по відношенню до мідьвмісних сплавів, вдасться уникнути виносу міді з регенеративного тракту низького тиску і осідання її на трубках парогенератора, а, отже, знизити ймовірність виникнення контакту корозії з наступним руйнуванням стін парогенератора. В роботі проведена оцінка впливу корегувальних добавок – морфоліну ( $C_4H_9NO$ ), етаноламіну ( $C_2H_7NO$ ) та аміаку ( $NH_3$ ) на процес корозії мідно-нікелевого сплаву типу МНЖ-5-1, що використовується в трубках конденсаторів другого контуру ВП ЗАЕС. Лабораторні дослідження процесу корозії сплаву МНЖ-5-1 проводили за наступних умов: при кімнатній температурі ( $22^\circ C$ ), наявності кисню та без підтримки величини водневого показнику (рН); при відсутності кисню, температурі розчину  $80-90^\circ C$  та підтримці величини рН. Так за умов кімнатної температури, наявності кисню та без підтримки величини рН швидкість корозії зразків при витримці в розчині аміаку в 2,3 рази більше, ніж при витримці в морфоліні. За умов відсутності кисню, температурі розчину  $80-90^\circ C$  та підтримці величини рН швидкість корозії зразків при витримці в розчині аміаку в 1,3 рази більше, ніж при витримці в морфоліні. Встановлено, що найбільш агресивною коригувальною добавкою по відношенню до мідьвмісних сплавів є аміак, а найменшою – морфолін. Це зумовлює доцільність застосовувати морфоліновий або етаноламіновий режими в умовах ВП ЗАЕС з великою кількістю обладнання з мідьвмісними сплавами у другому контурі. Застосування морфолінового та етаноламінового водно-хімічних режимів призводить до зниження концентрації заліза у поживній воді у 2-3 рази та підвищення рН у пароводяному контурі.

Ключові слова: корозія металу, швидкість корозії, мідно-нікелеві сплави, рН розчину, водно-хімічний режим

*Вступ.* На сьогодні проблема корозії металу залишається актуальною в процесі експлуатації металевих конструкцій [1]. Сучасний захист металів від корозії базується на наступних методах [2-5]:

- підвищення хімічного опору конструкційних матеріалів (легування металів);
- ізоляція поверхні металу від агресивного середовища (нанесення металевих (електролітичне осадження, хімічне осадження, гаряче і холодне нанесення, термодифузійна обробка, металізація напиленням, плакірування) або неметалевих (оксидування, фосфатування, пасивування, анодування) покриттів;
- пониження агресивності виробничого середовища;
- зниження корозії накладенням зовнішнього струму (електрохімічний захист).

Заходи з антикорозійного захисту металевих конструкцій можуть значно збільшити термін експлуатації та, як наслідок, знизити витрати на заміну обладнання [6]. Захист металевих конструкцій від корозії повинен відповідати ДСТУ Б В.2.6–193:2013 [7].

Безпосередньо при проведенні експертизи промислової безпеки технічних пристроїв, що застосовуються на небезпечних виробничих об'єктах, одним з найважливіших завдань є визначення швидкості корозії та прогнозування цієї швидкості на запланований період експлуатації [6].

*Постановка проблеми.* Запобігання корозійного зношування елементів другого контуру АЕС та зменшення росту відкладень на трубній системі парогенераторів (ПГ) в значній мірі визначається організацією водно-хімічного режиму (ВХР) контуру. Водневий показник при робочій температурі (рН) – це основний параметр для попередження корозії обладнання [8]. Також до накопичення продуктів корозії та утворення виразок на внутрішніх поверхнях призводить неякісна консервація обладнання або її відсутність у період виводу другого блоку з роботи [9, 10].

Найбільш радикальним із наявних на сьогодні методів запобігання корозійному зношуванню трубок ПГ є проведення періодичних хімічних промивок з боку другого контуру. Однак хімічні промивки призводять до утворення значних об'ємів рідких відходів, що важко перероблюються [11]. Корозійні пошкодження металу з боку робочого середовища призводять до потоншення трубок, що передають тепло, та їх розриву [12].

Для запобігання корозійного розтріскування конструкційних матеріалів парогенераторів та корозійно-ерозійного зношування обладнання другого контуру з погляду технології ведення водно-хімічного режиму має бути забезпечено: зниження загального солемісту котлової води в ПГ та особливо вмісту хлоридів та сульфатів; еквівалентність концентрацій катіонів та аніонів для стабільної підтримки величини рН продувної води у слаболужній області у всіх режимах роботи ПГ; низький вміст кисню в конденсаті та поживній воді; стабільне підтримання величини рН поживної води [13].

Корегувальна хімічна обробка робочих середовищ другого контуру згідно з СОУ-Н ЯЭК 1.028:2010 [14] повинна, перш за все, забезпечувати: цілісність бар'єрів для радіоактивності (парогенераторів); мінімальну кількість відкладень на теплопередавальній поверхні парогенераторів, в проточній частині турбін; мінімальний досяжний обсяг відходів, що містять шкідливі для довкілля хімічні реактиви.

Слід відмітити, що при виготовленні корпусів реакторів, корпусів і трубчатки теплообмінних апаратів, компенсаторів об'єму (тиску), насосів, трубопроводів, арматури та допоміжного обладнання ядерних енергетичних установок основними конструкційними матеріалами є вуглецеві та спеціальні сталі з особливими фізико-хімічними властивостями (жароміцні, ерозійностійкі, корозійностійкі) [12]. Безпосередньо конденсатори енергоблоків оснащені в основному трубками з мідно-нікелевого сплаву типу МНЖ-5-1 [15], який згідно з ДСТУ ГОСТ 492:2007 [16] містить: 5,0–6,5% Ni+Co; 1,0–1,4% Fe; 90,6–93,7% Cu; 0,3–9,8% Mn; до 0,03% C; до 0,15% Si; до 0,01% S; до 0,04% P та інші домішки.

Удосконалення хімічної корекції робочих середовищ другого контуру неможливе без заміни обладнання, що містить мідь, та підвищення щільності конденсаторів. Істотне зниження швидкості корозії конструкційних матеріалів конденсатно-живильного тракту може бути досягнуто підвищенням рН до 9,8–10,1 од., що можна досягти тільки при повній заміні обладнання, що містить мідь, другого контуру [17].

Для другого контуру енергоблоків АЕС передбачається підтримка ВХР із корегувальною обробкою робочого середовища гідрозин-гідратом, при необхідності аміаком, морфоліном, гідрооксидом літію [18]. Коригувальна добавка (реагент) повинна відповідати наступним вимогам [12]:

- кращі, порівняно з аміаком, лужні властивості (тобто більш висока величина константи дисоціації  $K_b$ ) та менший ступінь зниження  $K_b$  зі зростанням температури;
- коефіцієнт розподілу між паром та водою у двофазному середовищі  $K_d$  близький до 1;
- здатність підвищувати рН без шкоди для мідних сплавів;
- сумісність із конструкційними матеріалами;
- стабільність (низька швидкість термічного розкладання);
- забезпечення нормальної експлуатації систем підтримки ВХР-2 (блокові знесолюючі установки (БЗУ) та система очищення продувної води парогенераторів (СВО-5 або РУ);
- мінімальний вплив на навколишнє середовище та здоров'я персоналу;
- економічна доцільність.

Саме тому *метою роботи* є оцінка впливу застосування корегувальних добавок, що використовуються для корекції рН другого контуру на енергоблоках з ВВЕР-1000, на процес корозії сплаву МНЖ-5-1.

Поставлена мета в роботі вирішується наступними завданнями:

- проаналізувати залежність зміни рН розчину корегувальної добавки в залежності від часу витримки;
- визначити загальну швидкість корозії сплаву типу МНЖ-5-1 у присутності розчинів морфоліну, етаноламіну та аміаку.

*Матеріали та методика дослідження.* Експериментальні дослідження процесу корозії мідно-нікелевого сплаву типу МНЖ-5-1 проводилися в лабораторних умовах. Для випробувань були взяті зразки труб (вагою 3–4 г) з конденсаторів, що працюють в умовах другого контуру ВП ЗАЕС. Попередньо проводили механічну (зачищали за допомогою наждакового паперу) та хімічну (поміщали в концентровану сірчану кислоту ( $H_2SO_4$ ) і витримували протягом 10–30 хв.) очистку зразків для зняття відкладень і зважували на аналітичних вагах типу KERN ACS. Зовнішній вигляд зразків до та після очищення представлено на рис. 1.

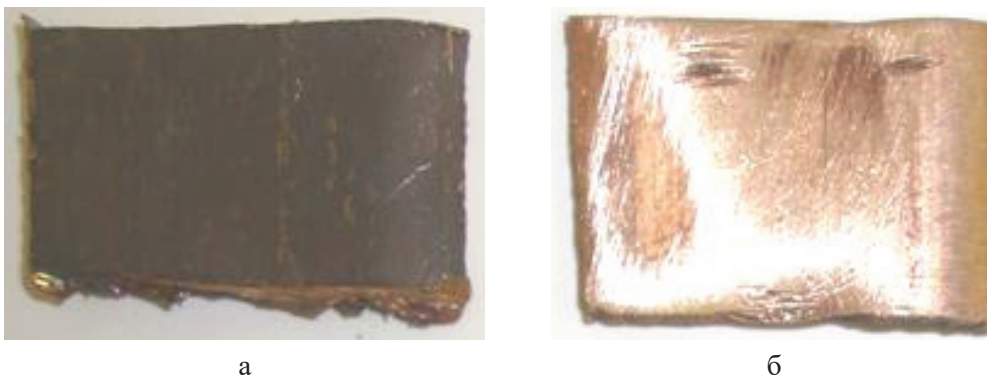


Рисунок 1 – Зовнішній вигляд зразків сплаву МНЖ-5-1 до очищення (а) та після очищення (б)

В якості корегувальних добавок використовували морфолін ( $C_4H_9NO$ ), етаноламін (моноеталамін) ( $C_2H_7NO$ ) та аміак ( $NH_3$ ). Вибір типу корегувальної добавки був зумовлений прийнятим водно-хімічним режимом другого контуру в проєктах АЕС-2006 та ВВЕР-ТОІ.

В дослідженнях використовували 1% розчин морфоліну, 0,1% розчин етаноламіну та 0,24% розчин аміаку. Значення рН доводили до 9,2–9,3 од. шляхом додавання

по краплях лужної добавки у дистильовану воду, рН вимірювали за допомогою лабораторного іономіру И-160М.

Лабораторні дослідження процесу корозії сплаву МНЖ-5-1 проводили за наступних умов:

– режим № 1: кімнатна температура (22 °С), наявність кисню, без підтримки величини рН.

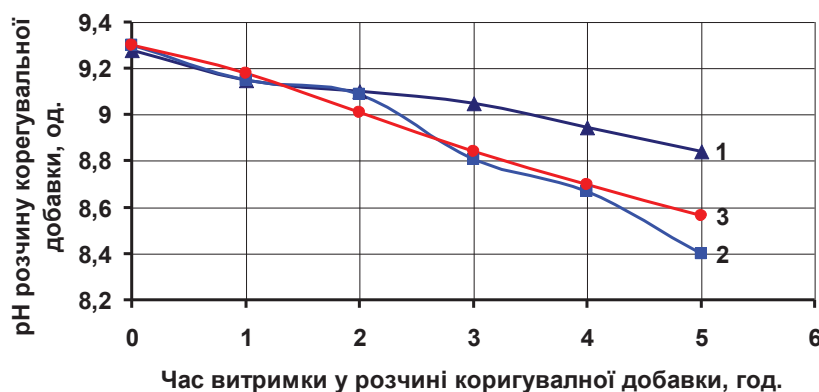
У дев'ять конічних колб ємністю 250 мл кожна вносили по 200 мл заздалегідь приготовлених розчинів морфоліну, етаноламіну та аміаку (по три колби на кожний розчин). Потім у колби опускали заздалегідь підготовлені мідно-нікелеві зразки. Зразки витримували в розчинах протягом 5 годин, при цьому щогодини зі склянки відбирали 20 мл розчину та проводили вимірювання концентрації міді фотометричним методом з купризоном ( $C_{14}H_{22}N_4O_2$ ) та рН. Після закінчення експерименту зразки труб витягали з розчинів і висушували.

– режим № 2: відсутність кисню, що досягається введенням триразового надлишку гідразину ( $N_2H_4$ ), підтримка температури розчину в межах 80–90 °С та підтримка величини рН.

У дев'ять конічних колб ємністю 250 мл кожна вносили по 200 мл заздалегідь приготовлених розчинів морфоліну, етаноламіну та аміаку (по три колби на кожний розчин). Потім колби поміщали на водяну баню і нагрівали до 80–90 °С (не можна допускати закипання розчину), після чого додавали двократний надлишок гідразин-гідрату ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ) (1,9 мл 9,3 % розчину), для зв'язування розчиненого кисню. Лише після цього опускали мідно-нікелеві зразки. Зразки витримували в розчинах протягом 5 годин, щогодини зі склянки відбирали 20 мл розчину. Після охолодження проводили вимірювання концентрації міді фотометричним методом із купризоном ( $C_{14}H_{22}N_4O_2$ ) та величини рН. Після цього доводили значення рН кожного розчину до 9,2–9,3 од. та продовжували експеримент. Після закінчення експерименту зразки труб витягали з розчинів і висушували.

Загальну швидкість корозії сплаву МНЖ-5-1 при витримці в корегувальних добавках визначали розрахунковим шляхом згідно з методикою [19].

*Виклад основного матеріалу.* Аналіз зміни рН розчину корегувальних добавок в залежності від часу витримки у розчині за умов режиму № 1 показав, що при протіканні корозії сплаву МНЖ-5-1 спостерігається зниження величини рН в усіх досліджуваних розчинах (рис. 2). Причому в розчині морфоліну цей процес протікає меншою мірою: за п'ять годин рН розчину морфоліну зменшилося з 9,28 до 8,84 од. (рис. 2, крива 1). Найбільш інтенсивне зниження рН розчинів спостерігається у розчині етаноламіну, де значення рН зменшилося з 9,3 до 8,4 од. (рис. 2, крива 2).



1 – витримка у морфоліні; 2 – витримка в етаноламіні; 3 – витримка в аміаку

Рисунок 2 – Зміна рН розчину корегувальних добавок в залежності від часу витримки у розчині

На протязі п'яти годин витримки сплаву МНЖ-5-1 в розчинах корегувальних добавок маса міді змінювалася нерівномірно (таблиця 1).

Таблиця 1 – Маса міді, розчинена в розчинах корегувальних добавок на протязі п'яти годин витримки

Корегувальна добавка	Маса міді, розчинена в розчинах корегувальних добавок, мкг				
	Час витримки в розчинах корегувальних добавок				
	1 год	2 год	3 год	4 год	5 год
Режим № 1					
Морфолін	1,2	1,0	1,5	0,9	1,6
Етаноламін	0,5	2,5	1,4	2,4	3,1
Аміак	0,6	2,0	1,8	1,7	3,9
Режим № 2					
Морфолін	1,7	3,6	1,9	2,3	4,3
Етаноламін	1,9	2,1	2,0	4,2	4,2
Аміак	3,8	3,6	5,2	4,7	7,3

За умов кімнатної температури, наявності кисню та без підтримки величини рН на четвертій годині витримки в розчинах морфоліну та аміаку спостерігається зменшення маси міді до 0,9 мкг та 1,7 мкг відповідно. На п'ятій годині відбувається різке збільшення маси міді при витримці в розчинах морфоліну та аміаку до 1,6 мкг та 3,9 мкг відповідно. За умов же відсутності кисню, температурі розчину 80–90 °С та підтримці величини рН різке зменшення маси міді при витримці в корегувальних добавках відбувається на третій годині: при витримці в морфоліні маса міді зменшується до 1,9 мкг, а при витримці в етаноламіні маса міді зменшується до 2,0 мкг. Зі збільшенням часу витримки в корегувальних добавках до п'яти годин спостерігається лінійна тенденція збільшення маси міді: до 4,3 мкг при витримці у розчині морфоліну, до 4,2 мкг при витримці у розчині етаноламіну та 7,3 мкг при витримці у розчині аміаку.

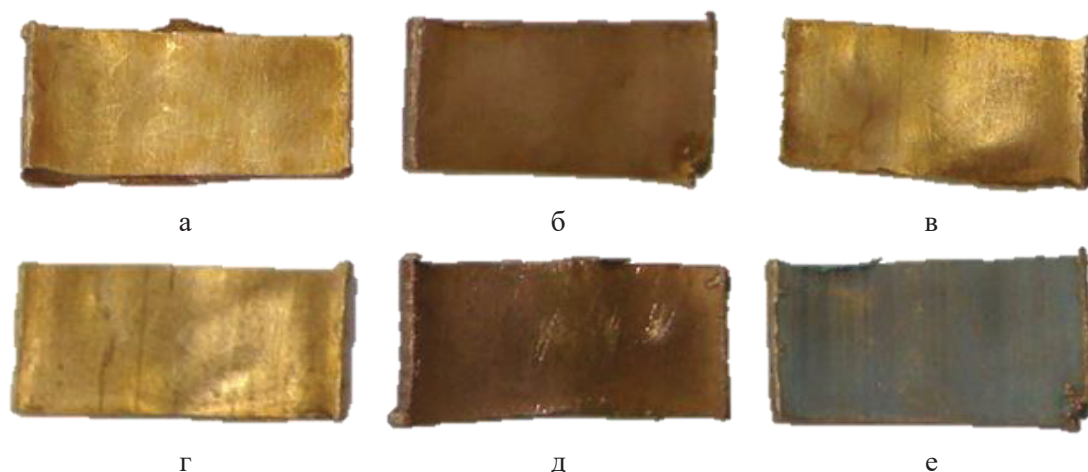
Слід припустити, що зменшення маси міді в розчинах корегувальних добавок пов'язане з утворенням мідних відкладень на зразках, які спостерігаються при металогрфічному дослідженні (рис. 3 та рис. 4).

Аналіз розрахункових даних швидкості корозії сплаву МНЖ-5-1 при витримці в корегувальних добавках показав, що найбільш агресивною коригувальною добавкою по відношенню до сплаву є аміак. При застосуванні в якості корегувальної добавки аміаку за умов відсутності кисню, температурі розчину 80–90 °С та підтримці величини рН швидкість корозії в 1,34–2,72 рази більше, ніж за умов кімнатної температури, наявності кисню та без підтримки величини рН (таблиця 2). Відносна похибка розрахункових даних швидкості корозії становить до 4%.

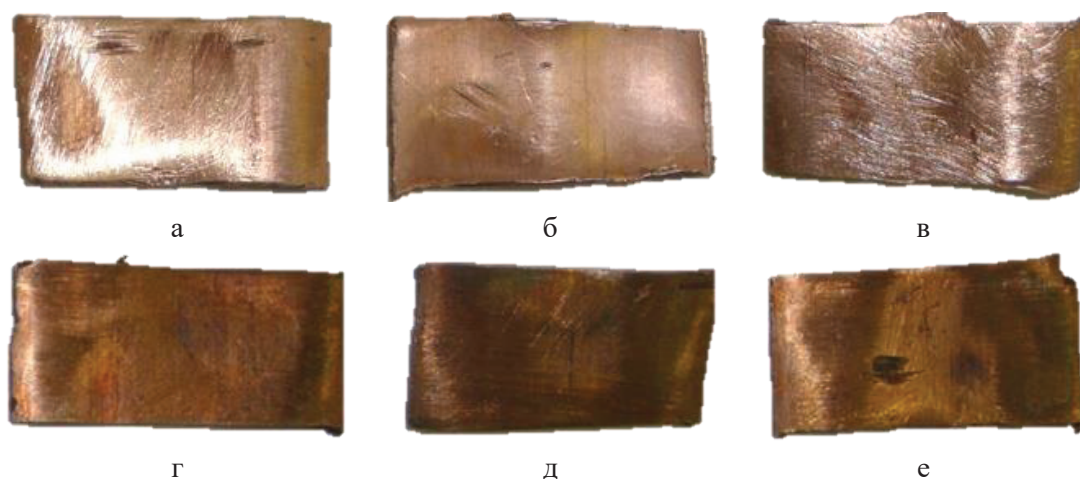
Дослідження макроструктури зразків сплаву МНЖ-5-1, отриманих за умов кімнатної температури, наявності кисню та без підтримки величини рН (рис. 3), показали, що найбільш помітні відкладення у вигляді оксидів міді спостерігаються при витримці в розчині аміаку (рис. 3, е). Аналіз макроструктури зразків, отриманих за умов відсутності кисню, підтримці температури розчину в межах 80–90 °С та підтримці величини рН (рис. 4), показав, що відкладення представлені металевою міддю, що зумовлено наявністю гідразину.

*Висновки.* Проаналізовано вплив застосування корегувальних добавок (морфоліну, етаноламіну, аміаку), що використовуються для корекції рН другого контуру на енергоблоках з ВВЕР-1000, на процес корозії мідно-нікелевого сплаву МНЖ-5-1. Застосування органічних амінів для корегувальної обробки робочого середовища другого контуру АЕС не призвело до підвищення експлуатаційних витрат на хімічні реагенти.





а – в – зразки сплаву МНЖ-5-1 до початку проведення експерименту; г – зразок сплаву МНЖ-5-1 після витримки у морфоліні; д – зразок сплаву МНЖ-5-1 після витримки в етаноламіні; е – зразок сплаву МНЖ-5-1 після витримки в аміаку  
Рисунок 3 – Зовнішній вигляд зразків, отриманих за умов кімнатної температури, наявності кисню та без підтримки величини рН



а – в – зразки сплаву МНЖ-5-1 до початку проведення експерименту; г – зразок сплаву МНЖ-5-1 після витримки у морфоліні; д – зразок сплаву МНЖ-5-1 після витримки в етаноламіні; е – зразок сплаву МНЖ-5-1 після витримки в аміаку  
Рисунок 4 – Зовнішній вигляд зразків, отриманих за умов відсутності кисню, підтримці температури розчину в межах 80–90°C та підтримці величини рН

Таблиця 2 – Загальна швидкість корозії сплаву МНЖ-5-1 в розчинах коригувальних добавок

Коригувальна добавка	Швидкість корозії, 103 г/м <sup>2</sup> ·год.	
	Режим №1	Режим №2
Морфолін	0,879 ± 0,032	2,391 ± 0,098
Етаноламін	1,668 ± 0,045	2,228 ± 0,076
Аміак	2,066 ± 0,085	3,909 ± 0,078

Встановлено, що найбільш агресивною коригувальною добавкою по відношенню до сплаву МНЖ-5-1 є аміак, а найменшими – морфолін та етаноламін. Так швидкість корозії зразків при витримці в розчині аміаку та морфоліну за умов при кімнатної

температури, наявності кисню та без підтримки величини рН складає  $2,066 \cdot 10^{-3}$  г/м<sup>2</sup>·год. та  $0,879 \cdot 10^{-3}$  г/м<sup>2</sup>·год. відповідно, а за умов відсутності кисню, підтримці температури розчину в межах 80–90<sup>0</sup>С та підтримці величини рН складає  $3,909 \cdot 10^{-3}$  г/м<sup>2</sup>·год. та  $2,391 \cdot 10^{-3}$  г/м<sup>2</sup>·год. відповідно. Це зумовлює доцільність застосовувати морфоліновий або етаноламіновий водно-хімічні режими в умовах ВП ЗАЕС, що призводить до зниження концентрації заліза у поживній воді у 2–3 рази та підвищення рН у пароводяному контурі.

### Бібліографічний перелік

1. Дослідження корозійної стійкості перспективних низьколегованих конструкційних сталей / В.І. Большаков, Г.В. Дрожевська, О.В. Узлов, О.В. Пучіков. *Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури*. 2015. № 7–8 (209). С. 10–21.
2. Хімічна корозія та захист металів : навч. посіб. / П.І. Стоєв, С.В. Литовченко, І.О. Гірка, В.Т. Грицина. Харків : ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2019. 216 с.
3. Бик М.В., Букет О.І., Васильєв Г.С. Методи захисту обладнання від корозії та захист на стадії проектування : підруч. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології», спец. «Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів». Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 318 с.
4. Біліченко В.В. Матеріали для сервісу та ремонту автомобілів : навч. посіб. URL: [https://web.posibnyky.vntu.edu.ua/fmbt/bilichenko\\_servis\\_ta\\_remont\\_avto/index.html](https://web.posibnyky.vntu.edu.ua/fmbt/bilichenko_servis_ta_remont_avto/index.html) (дата звернення: 12.01.2023).
5. Антикоровий захист металу. URL: <https://teplointeh.com.ua/antykoroziyniy-zahyst-metalu.htm> (дата звернення: 12.01.2023).
6. Коррозия металлов / О.А. Чепкасова, А.А. Селезнева, А.И. Садилов, С.В. Хмелев. *Молодой ученый*. 2015. № 23 (103). С. 260–261. URL: <https://moluch.ru/archive/103/23845/>
7. ДСТУ Б В.2.6-193:2013. Захист металевих конструкцій від корозії. Вимоги до проектування [Діючий від 2014-01-01]. *Вид. офіц.* Київ : Мінрегіон України, 2013. 70 с.
8. Струй Е.В. Ведение водно-химического режима II контура с дозированием органических аминов на АЭС с ВВЭР-1200. *Актуальные проблемы энергетики – 2016* : материалы научно-технической конференции студентов и аспирантов (г. Минск, 2017 г.). Минск : БНТУ, 2017. С. 313–317. URL: <https://rep.bntu.by/handle/data/34988>
9. Архипенко А.В. Состояние водно-химических режимов основных и вспомогательных контуров АЭС Украины и основные направления их совершенствования. *Международное научно-техническое совещание «Водно-химический режим АЭС»* (Смоленская АЭС, 13–17 октября 2003 г.). Москва : ВНИИАЭС, 2003.
10. Егорова Т.М., Крицкий В.Г. Анализ ведения водно-химического режима основного технологического контура и вспомогательных систем АЭС с РБМК и основные направления совершенствования ВХР. *Международное научно-техническое совещание «Водно-химический режим АЭС»* (Смоленская АЭС, 13–17 октября 2003 г.). Москва : ВНИИАЭС, 2003.
11. Медведєв Р.Б., Мердух Р.Б. Водно-хімічний режим і математичне моделювання другого контуру АЕС із реактором типу ВВЕР-1000. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2013. № 3 (89). С. 132–139.
12. Хоршева М.И. Водоподготовка, спецхимочистка и химический контроль на АЭС. Севастополь : СИЯЭиП, 2000. 336 с.
13. Тяпков В.Ф. Состояние, основные проблемы и направления совершенствования водно-химического режима АЭС. *Водоочистка*. 2006. № 11. С. 33–41.
14. СОУ-Н ЯЭК 1.028:2010. Водно-химический режим второго контура атомных электростанций с реакторами типа ВВЭР. Технические требования к качеству рабочей среды второго контура. *Изд. офіц. Министерство топлива и энергетики Украины*. 2010. VI. 82 с.
15. Коррозия медных сплавов. URL: <https://leg.co.ua/arhiv/generaciya/vodno-himicheskie-rezhimy-i-nadezhnost-metalla-energoblokov-500-i-800-mvt-20.html> (дата звернення: 12.01.2023).
16. ДСТУ ГОСТ 492:2007. Нікель, сплави нікелеві та мідно-нікелеві, оброблювані тиском. Марки (ГОСТ 492-2006, ІДТ) [Діючий від 2008-07-01]. *Вид. офіц.* Київ : Держспоживстандарт України, 2008. 15 с.

17. Влияние коррекционной химической обработки теплоносителя первого контура и рабочих сред второго контура АЭС с ВВЭР, PWR на радиационную безопасность / Т.В. Мальцева, Ю.А. Зинченко, И.Ю. Добровольская, А.В. Архипенко. *Ядерна та радіаційна безпека*. 2012. № 4 (56). С. 37–43.

18. Акользин П.А. Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования. Москва : Энергоатомиздат, 1982. 304 с.

19. Коррозия и защита металлов. В 2 ч. Ч. 1. Методы исследований коррозионных процессов : учебно-методическое пособие / Н.Г. Россина, Н.А. Попов, М.А. Жилиякова, А.В. Корелин. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. 108 с.

### References

1. Bolshakov V.I., Drozhevskaya G.V., Uzlov O.V., Puchikov A.B. Study of corrosion resistance research of perspective low-alloy structural steels. *Bulletin of Prydniprov's'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture*. 2015. No. 7–8 (209). P. 10–21.

2. Chemical corrosion and protection of metals : training. manual / P.I. Stoev, S.V. Lytovchenko, I.O. Girka, V.T. Hrytsina. Kharkiv : V.N. Karazin KhNU, 2019. 216 p.

3. Byk M.V., Buket O.I., Vasiliev G.S. Methods of protecting equipment from corrosion and protection at the design stage : sub. for students specialty 161 “Chemical technologies”, specialization “Electrochemical technologies of inorganic and organic materials”. Kyiv : KPI named after Igor Sikorskyi, 2018. 318 p.

4. Bilichenko V.V. Materials for the service and repair of cars : training. manual. URL: [https://web.posibnyky.vntu.edu.ua/fmbt/bilichenko\\_servis\\_ta\\_remont\\_avto/index.html](https://web.posibnyky.vntu.edu.ua/fmbt/bilichenko_servis_ta_remont_avto/index.html) (accessed 12.01.2023).

5. Anti-corrosion protection of metal. URL: <https://teplointeh.com.ua/antykorozivnyi-zahyst-metalu.htm> (accessed 12.01.2023).

6. Corrosion of metals / O.A. Chepkasova, A.A. Selezneva, A.I. Sadilov, S.V. Khmelev. *Young Scientist*. 2015. No. 23 (103). P. 260–261. URL: <https://moluch.ru/archive/103/23845/>

7. DSTU B V.2.6-193:2013. Protection of metal structures from corrosion. Design requirements [Effective from 2014-01-01]. *Official publishing house*. Kyiv : Ministry of the Region of Ukraine, 2013. 70 p.

8. Struy E.V. Conducting the water-chemical regime of the II circuit with the dosing of organic amines at the PWR-1200 nuclear power plant. *Actual problems of energy – 2016 : materials of the scientific and technical conference of students and postgraduates* (Minsk, 2017). Minsk : BNTU, 2017. P. 313–317. <https://rep.bntu.by/handle/data/34988>

9. Arkhipenko A.V. The state of the water-chemical regimes of the main and auxiliary circuits of the Ukrainian NPP and the main directions of their improvement. *International scientific and technical conference “Water-chemical regime of NPP”* (Smolensk NPP, October 13–17, 2003). Moscow : VNIIAES, 2003.

10. Egorova T.M., Krytskyi V.G. Analysis of the management of the water-chemical regime of the main technological circuit and auxiliary systems of NPPs with RBMK and the main directions of improvement of VKR. *International scientific and technical conference “Water-chemical regime of NPP”* (Smolensk NPP, October 13–17, 2003). Moscow : VNIIAES, 2003.

11. Medvedev R.B., Merdukh S.L. Water Chemistry and Mathematical Modeling of the Second Circuit of the NPP with PWR-1000. *KPI Sci News*. 2013. No. 3 (89). P. 132–139.

12. Khorsheva M.I. Water treatment, special chemical treatment and chemical control at the NPP. Sevastopol : SIYAEyP, 2000. 336 p.

13. Tyapkov V.F. Status, main problems and directions for improvement of the water-chemical regime of the nuclear power plant. *Vodoochistka*. 2006. No. 11. P. 33–41.

14. SOU-N Yaek 1.028:2010. Water-chemical mode of the second circuit of nuclear power plants with reactors of the PWR type. Technical requirements for the quality of the working environment of the second circuit. *Official publishing house Ministry of Fuel and Energy of Ukraine*. 2010. VI. 82 p.

15. Corrosion of copper alloys. URL: <https://leg.co.ua/arhiv/generaciya/vodno-himicheskie-rezhimy-i-nadezhnost-metalla-energoblokov-500-i-800-mvt-20.html> (accessed 12.01.2023).

16. DSTU GOST 492:2007. Nickel, nickel and copper-nickel alloys, processed by pressure. Stamps (GOST 492-2006, IDT) [Effective from 2008-07-01]. *Official publishing house*. Kyiv : Derzhspozhivstandard of Ukraine, 2008. 15 p.

17. Maltseva T., Zinchenko Ju., Dobrovolskaya I, Arhipenko O. Influence of Chemical Correction of the Primary Coolant and Secondary Operating Environment of WWER and PWR NPPs on Radiation Safety. *Nuclear and Radiation Safety*. 2012. No. 4 (56). P. 37–43.

18. Akolzyn P.A. Corrosion and protection of metal of thermal power equipment. Moscow : Energoatomizdat, 1982. 304 p.

19. Corrosion and protection of metals. In 2 parts. Part 1. Corrosion research methods processes : a teaching and methodological manual / N.G. Rossyna, N.A. Popov, M.A. Zhilyakova, A.V. Korelin. Yekaterinburg : Ural University Publishing House, 2019. 108 p.

**Vodennikova Oksana**, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University, ORCID: 0000-0003-0496-5435

**Vodennikova Olga**, Leading Engineer of the Estimation Department, Zaporizhzhia State Medical University, ORCID: 0000-0002-3747-2779

**Rahalevych Alona**, Metrology Engineer of the Chief Metrologist Service, Zaporizhzhia Nuclear Power Plant, Separate Division

### **CORROSION PROCESS OF COPPER-NICKEL ALLOY IN PIPES CAPACITORS OF THE SECOND CIRCUIT OF THE NPP**

Currently, in the conditions of Nuclear Power Plants, the problem of creating and maintaining the physical and chemical coolant properties, which would prevent corrosion damage to the structural materials of the equipment and the formation of deposits on its surfaces, remains relevant. The relevance of the work lies in the fact that when choosing a corrective additive that is the least aggressive in relation to copper-containing alloys, it will be possible to avoid the removal of copper from the low-pressure regenerative path and its deposition on the tubes of the steam generator, and, therefore, to reduce the probability of corrosion contact with subsequent destruction walls of the steam generator. The work evaluates the effect of corrective additives such as morpholine ( $C_4H_9NO$ ), ethanolamine ( $C_2H_7NO$ ) and ammonia ( $NH_3$ ) on the corrosion process of a copper-nickel alloy of the MNZh-5-1 type, which is used in the second circuit condenser tubes of the ZNPP VP. Laboratory studies of the corrosion process of the MNZh-5-1 alloy were carried out under the following conditions: room temperature ( $22\text{ }^\circ\text{C}$ ), in oxygen presence and without maintaining the amount of hydrogen indicator (pH); oxygen absence of solution temperature from  $80$  to  $90\text{ }^\circ\text{C}$  and pH value support. Yes, under the conditions of room temperature, the presence of oxygen and without pH value support, the rate of corrosion of samples during exposure in ammonia solution is 2,3 times higher, than when it is kept in morpholine. In the absence of oxygen, the temperature of the solution is from  $80$  to  $90\text{ }^\circ\text{C}$  and maintaining the pH value, the rate of corrosion of the samples during exposure in an ammonia solution in 1,3 times more than, it is when kept in morpholine. It was established that ammonia is the most aggressive corrective additive in relation to copper-containing alloys, and morpholine is the least aggressive. This determines the expediency of using morpholine or ethanolamine regimes in the conditions of the SD ZNPP with a large amount of equipment with copper-containing alloys in the second circuit. The use of the morpholine and ethanolamine water-chemical regime leads to a 2–3 fold decrease in iron concentrations in the nutrient water and an increase in pH in the steam-water circuit.

Keywords: metal corrosion, corrosion rate, copper-nickel alloys, solution pH, water-chemical regime

Стаття надійшла до редакції 05.05.2023 р.



УДК 657.6:657.44

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-1-08>

**Румянцев Владислав Ростиславович**, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-4404-3454

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

**Шарапова Тетяна Анатоліївна**, доцент, кандидат фармацевтичних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-9868-5428

**Савінов В'ячеслав Петрович**, аспірант, Запорізький національний університет

## ІННОВАЦІЙНІ ЗАСОБИ ТА ТЕХНОЛОГІЇ ТЕХНОГЕННОЇ БЕЗПЕКИ

Що п'ять років у Європі приймають нові екологічні норми. Це призводить до більшого контролю за викидами відпрацьованих газів із двигунів автомобілів. У зв'язку з погіршенням економічної ситуації у світі, збільшенням споживання палива, його якість стає нижчою і тому викидів стає більше. Погіршення екологічної ситуації вимагає введення більш жорстких норм на викиди токсичних речовин в атмосферу. Джерелом значної частки таких викидів є відпрацьовані гази автотранспорту, які утворюються при роботі двигунів внутрішнього згоряння (ДВЗ). Тому актуальною є задача підвищення ефективності роботи ДВЗ за рахунок повноти згоряння палива. Відомі різні пристрої для вирішення даного питання, це і система рециркуляції, різні керуючі клапани впуску та випуску, сажові фільтри (DPF) та інше, але все це не вирішувало і не вирішує повністю основне завдання – комплексне поліпшення роботи ДВЗ. Автори звернули увагу на використання магнітної обробки палива як перспективного способу підвищення ефективності роботи двигунів. У запропонованій роботі представлено технічне рішення вищезазначеної задачі за рахунок обробки магнітними полями рідких вуглеводнів, які широко використовуються в якості палива. Технічний результат досягається завдяки тому, що в пристрої створюється градієнтне магнітне поле для модифікації (обробки) палива у всьому робочому обсязі корпусу, тобто, в пристрої канал руху палива потрапляє на всьому своєму протязі під дію магнітних силових ліній. Така організація магнітної системи сприяє поліпшенню фізико-хімічних показників оброблюваного палива, зокрема його щільності, калорійності і як наслідок зменшенню витрати палива. Виконано аналіз роботи автомобільних двигунів внутрішнього згоряння, отримано фізичний результат при практичній експлуатації автомобілів у різних температурних та кліматичних умовах. Запропоновано пристрій, що дозволяє збільшити потужність двигуна, знизити токсичність вихлопних газів при суттєвому зменшенні споживання палива.

Ключові слова: двигуни внутрішнього згоряння, магнітна обробка палива, потужність двигуна, монооксид вуглецю

*Вступ.* Що п'ять років у Європі приймають нові екологічні норми. Це призводить до більшого контролю за викидами відпрацьованих газів із двигунів автомобілів. У зв'язку з погіршенням економічної ситуації у світі, збільшенням споживання палива, його якість стає нижчою і тому викидів стає більше. Основним забруднювачем атмосфери є ДВЗ, що працюють на бензині та дизельному паливі. Працюючи двигуна на дизельному паливі утворюються оксиди азоту і тверді частинки – сажі. Режимів не повного згоряння палива багато, при кожному кількості сажі зростає. Відомі різні пристрої для вирішення даного питання, це і система рециркуляції, різні керуючі клапани впуску та випуску, сажові фільтри (DPF) та інше, але все це не вирішувало і не вирішує повністю основне завдання – комплексне поліпшення роботи ДВЗ. Наша увага була звернута на використання магнітної обробки палива як перспективного способу підвищення ефективності роботи двигунів.

Проведений аналіз існуючих методів магнітної обробки палива показав, що найчастіше використовуються наступні, які реалізовані за допомогою наступних пристроїв.

Відомо пристрій для магнітної обробки палива, що містить немагнітний корпус, паливний бак, насос для перекачування палива і сполучений з ними проточний канал, джерело постійного магнітного поля, магнітопровід у вигляді підкови, кінці якої з'єднані перемичкою, а в середині дуги є розріз. Розріз утворює кромки, внутрішня сторона яких виконана зі скосом в  $20-70^\circ$ , і зазор, в якому під кутом до крайок розташований проточний канал, вхід якого сполучений з паливним баком, а вихід з насосом для перекачування палива. Джерело постійного магнітного поля розташовано в перемичці, полюса його орієнтовані перпендикулярно по відношенню до проточного каналу. Проточний канал виконано таким, що звужується в місці розташування його в зазорі магнітопроводу і забезпечений на вході перепускним клапаном [1].

До недоліків цього рішення відноситься складність конструкції і трудомісткість у виготовленні, дорожнеча.

Відомо пристрій для магнітної обробки палива що містить корпус з немагнітного матеріалу, проточні канали, постійні магніти та магнітопровід, Корпус виконаний у вигляді пластини, магнітопровід виконаний у вигляді двох С-образних скоб, що огинають з торців пластину корпусу. У корпусі вставлені з зазором щодо один одного дві пари постійних магнітів переважно прямокутної форми, між кожною парою магнітів розташовані проточні канали, відповідні вихідних отворів дифузоров карбюратора. При цьому діаметр каналів не перевищує довжини кожного з магнітів, укріплених в пластині, а товщина пластини становить приблизно десяту частину її довжини [2].

До недоліків пристрою можна віднести низьку ефективність магнітного впливу на паливо в напрямку зміни його структури і забезпечення в подальшому ефективного згоряння.

Авторами запропонований пристрій для магнітної обробки рідкого вуглеводневого палива містить корпус з немагнітного матеріалу, всередині якого розташовані постійні магніти, які мають діаметральну намагніченість, корпус виконаний циліндричної форми з вхідним і вихідним штуцерами, а всередині корпусу розміщені, принаймні, три вставки з центральними виступами і посадочним місцем в кожній під постійний магніт дискової форми, при цьому, по краях посадочних місць в кожній вставці виконано, принаймні, по два отвори для проходу палива, крім того, вставки встановлені в корпусі виступами в сторону вихідного штуцера, а посадочні місця під магніти розміщені зі зміщенням від осі корпусу до периферії навпроти один одного через одну вставку, крім того, в корпусі з боку вихідного штуцера встановлена втулка із гвинтовою поверхнею, що утворює зазор між внутрішньою поверхнею корпусу і тілом втулки, всередині якої асиметрично розміщено циліндричний магніт з діаметральною намагніченістю, а між торцем втулки і виступом вставки встановлений ще один постійний магніт дискової форми. Зовнішній вигляд пристрою представлений на рис. 1.

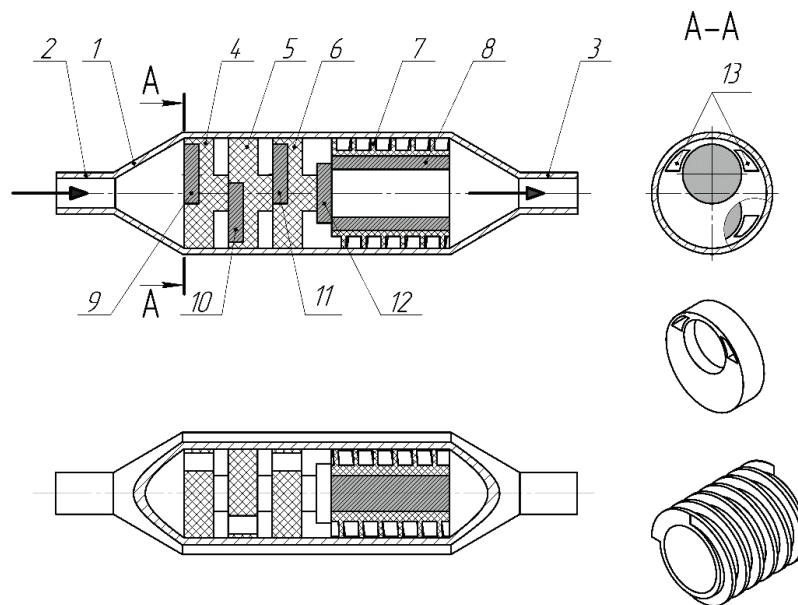


Рисунок 1 – Зовнішній вигляд запропонованого пристрою для магнітної обробки палива



Технічний результат досягається за рахунок того, що в пристрої створюється градієнтне магнітне поле для модифікації (обробки) палива у всьому робочому обсязі корпусу, тобто, в пристрої канал руху палива потрапляє на всьому своєму протязі під дію магнітних силових ліній. Така організація магнітної системи сприяє поліпшенню фізико-хімічних показників оброблюваного палива, зокрема його щільності, калорійності і як наслідок зменшенню витрати палива. За рахунок того, що, в пристрої для магнітної обробки рідкого вуглеводневого палива двигунів внутрішнього згоряння є магнітні вставки і гвинтовий канал, збільшується час перебування палива у магнітному полі, частинки рухаються по лініям магнітного поля, що забезпечує максимальне намагнічування і полярну орієнтацію молекул палива. В результаті у палива знижується поверхневий натяг, що сприяє кращому змішуванню його з повітряним потоком, оскільки воно має дрібно-дисперсний стан і це призводить до меншого потраплення палива в камеру згоряння і більш повного його згоряння [3]. Кількість вставок і магнітів і їх розміри вибираються в залежності від витрати палива для двигунів автомобілів різних марок.

Пристрій працює наступним чином (рис. 2). Паливо, потрапляючи через вхідний штуцер 2 корпусу 1 конструкції, ударяється в торцеву частину першої вставки 4 в ніші якої встановлений магніт 9. Магніт зміщений вище центру кола до краю поверхні корпусу. При зіткненні палива з плоскою поверхнею вставки 4 утворюється вихровий потік (вихрові потоки), який поділяє загальний потік рідини на два полярно орієнтовані напрямки, які спрямовані до отворів 13 у вставці, вид А-А спереду. Так як паливо проходить крізь силові лінії магнітних полів, мають діаметральну орієнтацію, то вихровому паливному потоці відбувається закручування навколо центру мас елементарних частинок, однополюсно заряджені частинки відштовхуються одна від одної і відбувається їх орієнтація. Паливо, проходячи через системно встановлені поперечні вставки 4, 5, 6 потрапляє в магнітне поле і підлягає максимальному його впливу. Після поперечних вставок 4, 5, 6 встановлений циліндричний магніт 8, він вставлений у гвинтову втулку 7. Втулка збільшує час знаходження палива в магнітному полі, траєкторія частинок навивається по лінії магнітного поля і відбувається максимальна орієнтація молекул палива [4].



1 – корпус конструкції, 2; 3 – вхідний штуцер та вихідний штуцер, 4; 5; 6 – поперечні вставки, 7 – втулка, 8; 9; 10; 11; 12 – постійні магніти, 13 – прохід для палива  
Рисунок 2 – Загальний вигляд пристрою для магнітної обробки палива

В результаті роботи запропонованого пристрою вдається отримати зародки у вуглеводневому паливі з малим вмістом вуглецю і низькою молекулярною вагою, які мають більш високу теплоту згоряння. Таким чином з'являється можливість економії палива при здійсненні однієї і тієї ж роботи. Поява в паливній системі молекулярних комплексів з меншою кількістю атомів вуглецю призводить до того, що змінюється температура займання і характер його горіння.

*Результати експериментальних досліджень.* Для перевірки викладених раніше теоретичних положень стосовно результатів магнітної обробки палива в запропонованому пристрої авторами було проведено експериментальні дослідження.

В експериментах використовувались автомобільні двигуни, які працюють на бензиновому та дизельному паливі. Об'єми моторів, на яких проходили тестові випробування: 1,2 л; 1,5 л; 1,6 л; 1,8 л; 2,0 л, 2,4 л, 2,5 л, 3,5 л – на бензиновому паливі. На автомобілях із бензиновими двигунами установка системи відбувалася під заднім сидінням автомобіля, на виході з паливного бака. Це місце установки найбезпечніше в автомобілі.

Результати отримані через 30 секунд після запуску мотора, при температурі охолоджуючої рідини 93 °С, швидкості автомобіля 0 км/год, обороти двигуна 920 об/хв. Як бачимо відбулися зміни у роботі мотора за параметрами навантаження, кута випередження запалення, тривалості упорскування палива, витраті бензину, тривалості упорскування, а саме: кут випередження спалювання змінився на 5,3 %, параметр навантаження знизився на 13 %, розрахункове навантаження знизилось на 12,7 %, тривалість упорскування знизилася на 2,3 мсек (що становить від попередніх показників на 47,817 %). Також було відмічено, що у показниках до встановлення магнітної системи витрата палива коливалася від 1,88 л/год до 2,45 л/год, при показниках роботи мотора з магнітною системою коливання були від 1,2...1,21 л/год.

Результати випробувань тривалості упорскування та відповідної витрати палива зведені в таблицях 1 та 2.

Таблиця 1 – Показники витрати палива та тривалість упорскування до обробки магнітним полем

Тривалість упорскування, мс	7,17	7,13	7,17	7,29	7,11	6,97	6,11	7,11
Витрата, л/год	1,88	1,86	1,88	1,9	1,88	1,86	1,62	2,49

Таблиця 2 – Показники витрати палива та тривалість упорскування після обробки магнітним полем

Тривалість упорскування, мс	4,71	4,71	4,72	4,79	4,73	4,79	4,81	4,81
Витрата, л/год	1,21	1,21	1,2	1,21	1,6	1,24	1,2	1,2

У графічному вигляді результати експериментів представлені на рисунку 3.

З показників зазначених вище, можна сказати, що у моторів без обробки палива магнітними полями більш тривалий час упорскування, коливання впорскування від 6,11...7,29 мс, витрата палива так само коливається від 1,62...2,49 л/год, при показниках після обробки магнітними полями коливання впорскування більш рівні та короткі 4,71...4,81 мс, так само знижена витрата палива 1,2...1,6 л/год. У відсотковому відношенні зменшення тривалості упорскування становить 34 %, зменшення витрати палива складає 47%. Таким чином, експериментально підтверджена ефективність впровадження запропонованого пристрою на двигунах, які працюють на бензиновому паливі.

На автомобілях з дизельними двигунами установка системи відбувалася на виході з корпусу паливного фільтра. Це місце встановлення найбільш безпечно в такому автомобілі.

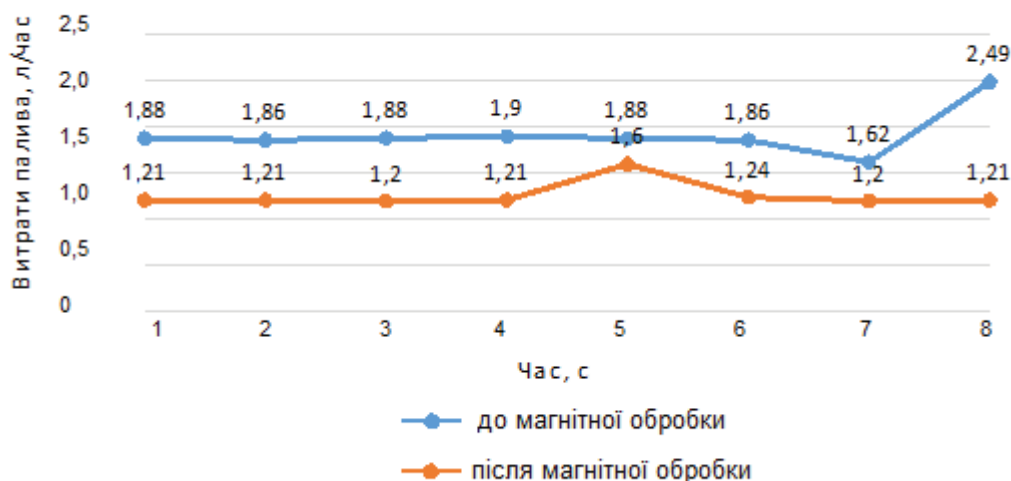


Рисунок 3 – Показники витрати палива

В результаті експериментів було помічено прискорення запуску мотора у 2–2,5 рази порівняно з моторами без магнітних систем, збільшення тягових характеристик, зниження викидів сажі з вихлопної труби.

При встановлених заводських витратах дизеля автомобіля Toyota LC200, мотор 4,5 л в режимі місто 13,5 л/100 км, при роботі пристрою магнітної обробки поточна витрата склала 9,7 л/100 км з пробігом автомобіля 450 521 км. При подальшому використанні запропонованого пристрою поточна витрата палива зменшилась до 8,8 л/100 км на пробігу 465 292 км.

#### Висновки:

1. Встановлено перспективність використання магнітних полів для обробки вуглеводного палива, що дозволяє покращити параметри роботи двигунів внутрішнього згоряння, зокрема знизити споживання палива.

2. Запропоновано пристрій, який реалізує магнітну обробку палива для двигунів внутрішнього згоряння.

3. Показано, що впровадження запропонованого пристрою магнітної обробки палива дозволяє зменшити витрату палива для бензинових двигунів на 15...25% в залежності від об'єму двигуна.

4. При обробці дизельного палива досягнуте зменшення його витрати на 15...30%.

#### Бібліографічний перелік

1. Устройство для магнитной обработки топлива А.С. Ковалева: пат. 2106512 Россия: №96101464/06 ; заявл.24.01.1996 ; опубл. 10.03.1998, Бюл. № 5.

2. Устройство магнитной обработки топлива для карбюраторных двигателей: пат. 2168052, Россия: № 98122260/06 ; заявл. 03.12.1998 ; опубл. 27.05.2001, Бюл. № 15.

3. Вонсовский С.В. Магнетизм : монография. Москва : Наука, 1971. 1032 с.

4. Пристрій для магнітної обробки рідкого вуглеводородного палива двигуна внутрішнього згоряння: пат. № 146615 Україна: № u 2020 07127 ; заявл. 06.11.2020 ; опубл. 03.03.2021, Бюл. № 9.

#### References

1. Patent RU № 2106512, (1998). Published: 03.10.1998. Bull. № 5.

2. Patent RU № 2168052, (2001). Published: 27.05.2001, Bull. № 15.

3. Vonsovsky S.V. (1976). Magnetism. Moscow : Nauka, 1971. 1032 p.

4. Patent UA № 146615 (2021). Published 03.03.2021, Bull. № 9.

**Rumyantsev Vladislav**, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0002-4404-3454

**Evgenia Manidina**, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-4090-9991

**Tatiana Sharapova**, Associate Professor, Candidate of Pharmaceutical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0002-9868-5428

**Evgenia Manidina**, Postgraduate Student, Zaporizhzhia National University

### INNOVATIVE TOOLS AND TECHNOLOGIES OF TECHNOGENIC SECURITY

New environmental regulations are adopted every five years in Europe. This leads to greater control over exhaust gas emissions from car engines. In connection with the deterioration of the economic situation in the world, an increase in fuel consumption, its quality becomes lower and therefore emissions become more. The deterioration of the ecological situation requires the introduction of stricter standards for emissions of toxic substances into the atmosphere. The source of a significant share of such emissions is the exhaust gases of motor vehicles, which are formed during the operation of internal combustion engines (ICE). Therefore, the task of increasing the efficiency of the internal combustion engine due to the completeness of fuel combustion is urgent. Various devices are known to solve this problem, including a recirculation system, various intake and exhaust valves, particulate filters (DPF) and others, but all this did not and does not completely solve the main task – the comprehensive improvement of the internal combustion engine. The authors drew attention to the use of magnetic fuel processing as a promising way to increase the efficiency of engines. The proposed work presents a technical solution to the above-mentioned problem due to magnetic field treatment of liquid hydrocarbons, which are widely used as fuel. The technical result is achieved due to the fact that a gradient magnetic field is created in the device for fuel modification (processing) in the entire working volume of the case, i. e., in the device, the fuel movement channel is exposed to magnetic force lines along its entire length. Such an organization of the magnetic system contributes to the improvement of the physico-chemical parameters of the processed fuel, in particular its density, calorific value and, as a result, to the reduction of fuel consumption. An analysis of the operation of automobile internal combustion engines was performed, and a physical result was obtained during the practical operation of automobiles in different temperature and climatic conditions. A device is proposed that allows you to increase engine power and reduce the toxicity of exhaust gases while significantly reducing fuel consumption.

Keywords: internal combustion engines, magnetic fuel treatment, engine power, carbon monoxide

Стаття надійшла до редакції 25.04.2023 р.

**Ільїн Сергій Віталійович**, кандидат технічних наук, доцент Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-3563-9536

**Саєнко Євген Єдуардович**, аспірант, Запорізький національний університет

## ДОСЛІДЖЕННЯ РОБОТИ ЦИКЛОННО ВИХОРОВОЇ КАМЕРИ ЗГОРЯННЯ ГАЗОВОЇ ПЕЧІ

Сучасний стан промисловості та економіки України висуває одним з основних вимог подальший розвиток технічного прогресу в країні, зменшення капітальних витрат і людських ресурсів в процесі виробництва. Останнім часом відзначається поширення циклон-вихрових пристроїв в різних областях техніки, що обумовлено можливістю інтенсифікації робочих процесів. Спеціалізовані дослідження промислових печей показують, що циклон-вихрові пристрої є одними з найбільш перспективних нагрівальних пристроїв. Циклон-вихрові пристрої забезпечують значну інтенсифікацію теплообміну, дозволяють підвищити швидкість і якість нагріву виробів, знизити витрату палива. Переваги циклон-вихрових пристроїв визначаються аеродинамічною структурою і особливою організацією руху потоків, тому механіка газів набуває тут особливого значення. Одним з ефективних енергозберігаючих методів при термообробці довгомірних виробів є застосування місцевого нагріву в термічній печі. Організація місцевого нагріву дозволяє відмовитися від будівництва і експлуатації печей великих розмірів, що дає значну економію палива і матеріальних засобів, а також дозволяє більш раціонально використовувати виробничі площі підприємств для інших технологічних цілей. Найбільш привабливим для цих цілей є застосування циклонних топок, або циклон-вихрових камер згоряння. Для плавлення кольорових металів в електронній та радіотехнічній промисловості використовуються циклонні тигельні печі, застосування яких поліпшило як процес плавлення, так і збільшило коефіцієнт використання тепла палива. Для спалювання мазуту в котельних агрегатах розроблена циклона топка. Для місцевого нагріву довгомірних прутків з тугоплавких металів розроблена і впроваджена прохідна циклонна піч, яка показала задовільні результати. При створенні такої печі необхідно було розглянути ряд питань, що стосуються як конструктивного виконання печі, так і питань теплообміну і аеродинаміки. При виборі конструктивного виконання печі прагнули розробити піч, яка при мінімальних витратах палива забезпечувала б мінімум шумових ефектів. Для інтенсифікації процесів горіння і теплообміну в печі застосована циклон-вихрова камера згоряння.

Ключові слова: гідроциклони, гідродинамічні параметри, продуктивність, загальний коефіцієнт опору

*Постановка проблеми.* Незважаючи на те, що гідроциклони застосовуються велику кількість років, все ж вони не повністю досліджені. Причиною цього є складність явищ, які протікають в гідроциклоні. Зважаючи на недостатність проведених наявних теоретичних досліджень роботи гідроциклонів підбір їх поки здійснюється на підставі досвідчених даних. В основному методи розрахунків придатні для реалізації на подібних гідроциклонах. Існуюче різноманіття емпіричних формул для розрахунку продуктивності гідроциклонів ускладнює використання їх в практичній діяльності, так як існуючі формули є емпіричними залежностями і не розкривають фізичної сутності процесів, що здійснюються в гідроциклоні, і не можуть бути використані при аналізі, і проектуванні нових гідроциклонів.

*Аналіз останніх досліджень та публікацій.* Практичні розрахунки ґрунтуються на теоретичних положеннях, і в той же час вимагають залучення великого



експериментального матеріалу і даних практики [1]. В останні роки в технічній літературі з'явилося багато різних формул для розрахунку продуктивності і крупності граничного зерна [2; 3]. Велика розмаїтість формул ускладнює виконання практичних розрахунків і вибір гідроциклонів [4; 5]. Тому слід зупинитися на зіставленні цих формул з метою вибору найбільш прийнятних з них для розрахунків в практиці збагачення [6].

*Метою дослідження є отримання аналітичної залежності, що зв'язує розрахунок продуктивності гідроциклонів з його коефіцієнтом опору.*

*Виклад основного матеріалу.*

Незважаючи на те, що гідроциклони застосовуються вже кілька десятиріч, все ж вони ще не повністю досліджені [7]. Причиною цього є складність явищ, що протікають в гідроциклоні [8]. Зважаючи на недостатність наявних теоретичних досліджень роботи циклонів, підбір їх поки проводиться на підставі досвідчених даних. Наприклад, для ряду циклонів наводяться відносні розміри їх елементів, або значення їх коефіцієнтів опору [9]. Такий метод придатний для розрахунку подібних циклонів і не дозволяє розрахувати циклони, конструкція яких відрізняється від наведених. Тому метою даної роботи було визначення аналітичної залежності, що зв'язує опір гідроциклонів з його геометричними і режимними параметрами.

Опір в гідроциклонах визначають за його коефіцієнтом опору [10]:

$$\xi_{\text{вх}} = \frac{2\Delta P}{\rho_0 W_0^2},$$

де  $\Delta P$  – різниця між повним тиском на вході в гідроциклон і статичним на виході зі зливної насадки, Па;  $W_0^2$  – квадрат швидкості на вході в гідроциклон, м/с;  $\rho_0$  – щільність суспензії, кг/м<sup>3</sup>.

На відміну від газових циклонів [11] в гідроциклонах, частина суспензії, у вигляді збагаченої пульпи безперервно зливається через шламову насадку, а інша частина, освітлена вода, через зливну насадку залишає циклон.

Гідроциклон потрібно розглядати як гідравлічний опір, що має дві гідравлічні лінії: «злив» і «пісок» [12]. У зв'язку з цим кожна лінія має гідравлічний опір, який визначається власним коефіцієнтом опору:

– по лінії «зливу»:

$$\xi_{\text{вх1}} = \frac{\Delta P_{0-1}}{\rho_0 W_{01}^2};$$

– по лінії «пісків»:

$$\xi_{\text{вх2}} = \frac{\Delta P_{0-2}}{\rho_0 W_{02}^2},$$

де  $\Delta P_{01}$ ,  $\Delta P_{02}$  – різниця між повним тиском на вході в циклон і статичним у зливній трубі та піскової насадки, відповідно, Па;  $\rho_0$  – щільність суспензії, кг/м<sup>3</sup>;  $W_{01}^2$  – швидкість суспензії зливної насадки, віднесеної до входу в циклон, м/с;  $W_{02}^2$  – швидкість пульпи піскової насадки, віднесеної до входу в циклон, м/с.

Для визначення масових витрат освітленої води через зливну та шламову насадки користуються наступною системою рівнянь [13]:

$$m_1 = \pi \rho_1 W_1 \sin \alpha_1 (R_{TR}^2 - R_B^2); m_2 = \pi \rho_2 W_2 \sin \alpha_2 (R_K^2 - R_{BK}^2).$$

де  $\rho_1$  – щільність суспензії на виході зі зливної насадки, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_2$  – щільність пульпи на виході зі шламової насадки, кг/м<sup>3</sup>;  $W_1$  – швидкість суспензії на виході з зливної насадки, м/с;  $W_2$  – швидкість пульпи на виході зі шламової насадки, м/с;  $\alpha_1$  – кут кривки на виході



зі зливної насадки гідроциклону (кут між вектором абсолютної швидкості  $\omega_1$  і його окружним напрямком  $\omega_{1н}$ ), град;  $\alpha_2$  – кут крутки на виході зі шламової насадки гідроциклону (кут між вектором абсолютної швидкості  $\omega_2$  і його окружним напрямком  $\omega_{2н}$ ), град;  $R_{ТР}$  – внутрішній радіус труби зливної насадки, м;  $R_B$  – радіус повітряного вихору в зливній насадці, м;  $R_K$  – внутрішній радіус конуса шламової насадки, м;  $R_{БК}$  – радіус повітряного вихору у шламовій насадці, м.

Рішення системи проводимо відповідно до  $m_1$ :

$$m_0 \left( 1 - \frac{m_2}{m_0} \right) = \pi \rho_1 W_1 \sin \alpha_1 (R_{ТР}^2 - R_B^2),$$

звідки

$$\sin \alpha_1 = \frac{m_0 \left( 1 - \frac{m_2}{m_0} \right)}{\pi \rho_1 W_1 (R_{ТР}^2 - R_B^2)}.$$

Рівняння моменту кількості руху визначають за рівнянням:

$$\varepsilon M_0 = M_1 + M_2,$$

де  $M_0 = m_0 W_0 R_0 +$  – момент кількості руху суспензії на вході в циклон;

$M_1 = m_1 W_1 \cos \pm_1 \frac{R_{ТР} + R_B}{2}$  – момент кількості руху освітленої води на виході зі зливної

насадки;  $M_2 = m_2 W_2 \cos \pm_2 \cdot \frac{R_K + R_{БК}}{2}$  – момент кількості руху пульпи на виході зі

шламової насадки;  $\varepsilon = \frac{M_1}{M_0 \left( 1 - \frac{M_2}{\varepsilon M_0} \right)}$  – коефіцієнт зменшення початкового моменту

кількості руху освітленої води.

Рішення рівняння по  $M_1$  рівняння моменту кількості руху перетвориться до виду:

$$\varepsilon M_0 \left( 1 - \frac{M_2}{\varepsilon M_0} \right) = m_1 W_1 \cos \alpha_1 \frac{R_{ТР} + R_B}{2}.$$

Звідки

$$\cos \pm_1 = \frac{\varepsilon M_0 \left( 1 - \frac{M_2}{\varepsilon M_0} \right)}{m_1 W_1 \frac{R_{ТР} + R_B}{2}}.$$

Визначаючи середньорозхідний кут крутки на виході зі зливної насадки (труби) маємо:

$$\operatorname{tg} \pm_1 = \frac{\rho_0}{\rho_1} \cdot \frac{\Sigma f_0}{2\pi R_0 (R_{ТР} - R_B)} \cdot \frac{\left( 1 - \frac{m_2}{m_0} \right)^2}{\varepsilon \left( 1 - \frac{M_2}{\varepsilon M_0} \right)}.$$

де  $\Sigma f_0$  – площа входу суспензії через вхідну насадку, м<sup>2</sup>.

Із цієї залежності визначаємо радіус внутрішнього вихору в зливній трубі:

$$R_B = R_{ТР} - \frac{\Sigma f_0}{2\pi R_0 \operatorname{tg} \pm_1} \cdot \frac{\rho_0}{\rho_1} \cdot \frac{\left( 1 - \frac{m_2}{m_0} \right)^2}{\varepsilon \left( 1 - \frac{M_2}{\varepsilon M_0} \right)}.$$

Вектор абсолютної швидкості освітленої води в перерізі на виході зі зливної насадки циклону визначається виходячи з рівняння витрати освітленої води через зливну насадку в наступному вигляді:

$$W_1 = \frac{m_0 \left(1 - \frac{m_2}{m_0}\right)}{\pi \rho_1 \sin \alpha_1 (R_{\text{ТР}}^2 - R_B^2)}.$$

Опір циклону по лінії зливу визначається наступним рівнянням:

$$\Delta P = \frac{\rho_1}{2\phi^2} \left[ \frac{m_0 \left(1 - \frac{m_2}{m_0}\right)}{\pi \rho_1 \sin \alpha_1 (R_{\text{ТР}}^2 - R_B^2)} \right]^2.$$

Коефіцієнт опору гідроциклону по лінії зливу, що працює при зливні пульпи зі шламової насадки:

$$\xi_{\text{вх}_1} = \frac{\rho_1}{\rho_0} \left[ \frac{\frac{R_0}{R_y} \varepsilon \cdot \left(1 - \frac{M_2}{\varepsilon M_0}\right)}{\phi \frac{R_{\text{ТР}}}{R_y} \left(1 - \frac{m_2}{m_0}\right) \left[ 1 - \frac{\sum f_0}{\pi R_0 R_{\text{ТР}}} \frac{\left(1 - \frac{m_2}{m_0}\right)^2}{\varepsilon \left(1 - \frac{M_2}{\varepsilon M_0}\right)} \frac{1}{4 \text{tg} \alpha_1} \right] \cos \alpha_1} \right]^2.$$

Рішення цього рівняння приводить до наступного результату:

$$\frac{4 \varepsilon \sin^3 \alpha_1}{(1 + \sin^2 \alpha_1) \cos \alpha_1} = \frac{\sum f_0}{\pi R_0 R_{\text{ТР}}} \cdot \frac{\left(1 - \frac{m_2}{m_0}\right)^2}{\left(1 - \frac{M_2}{\varepsilon M_0}\right)}.$$

З залежностей випливає, що опір гідроциклону, що працює при зливні пульпи зі шламової насадки, визначається його геометричним параметром крутки  $\phi = \frac{\sum f}{\pi R_0 R_{\text{ТР}}}$ , відносною величиною маси, що пройшла через шламову насадку, їх моментами кількості руху, реальністю процесу, що визначається коефіцієнтами  $\phi$  і  $\varepsilon$ .

Виробляючи аналогічні рішення для лінії пісків отримали коефіцієнт опору для конічної частини гідроциклону [13]:

$$\xi_{\text{вих}_1} = \frac{\frac{R_0}{R_y} \cdot \varepsilon \cdot \left(1 - \frac{M_1}{\varepsilon M_0}\right)}{\phi \frac{R_{\text{к}}}{R_y} \left(1 - \frac{m_1}{m_0}\right) \left[ 1 - \frac{\sum f_0}{\pi R_0 R_{\text{к}}} \frac{\left(1 - \frac{m_1}{m_0}\right)^2}{\varepsilon \left(1 - \frac{M_1}{\varepsilon M_0}\right)} \frac{1}{4 \text{tg} \alpha_2} \right] \cdot \cos \alpha_2}.$$

Кут скручування на виході з піскової насадки  $\alpha_2$ :

$$\frac{4\varepsilon \sin^3 \alpha_2}{(1 + \sin^2 \alpha_2) \cos \alpha_2} = \frac{\Sigma f_0}{\pi R_0 R_\kappa} \cdot \frac{\left(1 - \frac{m_1}{m_0}\right)^2}{\left(1 - \frac{M_1}{\varepsilon M_0}\right)},$$

при  $m_2 = 0$ , тобто немає зливу через піскову насадку, і вся пульпа виходить через зливну трубу, отримаємо коефіцієнт опору по лінії зливу в наступному вигляді:

$$\xi_{\text{вх1}} = \frac{\rho_1}{\rho_0} \cdot \left[ \frac{\frac{R_0 \cdot \varepsilon}{R_\eta}}{\phi \frac{R_{\text{ТР}}}{R_\eta} \cdot \left[ 1 - \frac{\Sigma f_0}{\pi R_0 R_{\text{ТР}}} \cdot \frac{1}{4 \text{tg} \alpha_1} \right] \cdot \cos \alpha_1} \right]^2.$$

Для спрощення розрахунків, коефіцієнт опору по лінії зливу трансформується до виду

$$\xi_{\text{вх1}} = \frac{\rho_1}{\rho_0} \cdot \left[ \frac{\frac{R_0 \cdot \varepsilon}{R_\eta}}{\phi \frac{R_{\text{ТР}}}{R_\eta} \cdot \left( \frac{\cos \alpha_1}{1 + \sin^2 \alpha_1} \right)} \right]^2,$$

а кут крутки на виході зі зливної насадки  $\alpha_1$  для  $\alpha_1 \leq 50^\circ$  з достатньою точністю визначається за спрощеною залежністю отриманою відповідно до [14]:

$$\alpha_1 = \arcsin \sqrt[3]{\frac{\Sigma f_0}{\pi R_0 R_{\text{ТР}}} \cdot \frac{1}{4\varepsilon}},$$

при  $m_1 = 0$ , тобто немає зливу через зливну трубу і вся пульпа виходить через піскову насадку, отримаємо коефіцієнт опору по лінії пісків в наступному вигляді:

$$\xi_{\text{вх2}} = \frac{\rho_2}{\rho_0} \cdot \left[ \frac{\frac{R_0 \cdot \varepsilon}{R_\eta}}{\phi \frac{R_\kappa}{R_\eta} \cdot \left[ 1 - \frac{\Sigma f_0}{\pi R_0 R_\kappa} \cdot \frac{1}{4 \text{tg} \alpha_2} \right] \cdot \cos \alpha_2} \right]^2.$$

Для спрощення розрахунків, коефіцієнт опору по лінії пісків трансформується до виду

$$\xi_{\text{вх2}} = \frac{\rho_2}{\rho_0} \cdot \left[ \frac{\frac{R_0 \cdot \varepsilon}{R_\eta}}{\phi \frac{R_\kappa}{R_\eta} \cdot \left( \frac{\cos \alpha_2}{1 + \sin^2 \alpha_2} \right)} \right]^2.$$

Кут скручування на виході з піскової насадки  $\alpha_2$  визначається за спрощеною залежністю отриманою відповідно до [15]:

$$\alpha_2 = \arcsin \sqrt[3]{\frac{\Sigma f_0}{\pi R_0 R_\kappa} \cdot \frac{1}{4\varepsilon}}.$$

З наведених залежностей випливає, що коефіцієнт опору гідроциклону визначається його геометричним комплексом. Таким чином, це дозволяє визначати опір нових проєктованих гідроциклонів різних конструктивних форм.

Для розрахунку коефіцієнта опору необхідно володіти деякими величинами моментів руху рідини та їх витратами.

Для аналізу впливу конструктивних і режимних параметрів на коефіцієнт опору гідроциклону розглядається модель гідроциклону з певними заданими параметрами.

Для циліндричної частини гідроциклону приймаємо:

Геометричний комплекс:

$$\frac{\Sigma f}{\pi \cdot R_0 \cdot R_{mp}} = 0,3,$$

де  $\Sigma f$  – сумарна площа входу суспензії через вхідну насадку гідроциклону, м<sup>2</sup>;  $R_0$  – радіус підведення суспензії через вхідну насадку гідроциклону, м;  $R_{mp}$  – радіус труби зливної насадки гідроциклону, м.

Ступінь радіальності завихрювача:

$$\frac{R_0}{R_y} = 0,83; \frac{R_{mp}}{R_y} = 0,5,$$

де  $R_y$  – радіус циліндричної частини гідроциклону, м.

Коефіцієнт зменшення початкового моменту кількості руху  $\varepsilon = 1$ , коефіцієнт втрати швидкості  $\varphi = 0,9$ .

Для конічної частини гідроциклону приймаємо геометричний комплекс:

$$\frac{\Sigma f}{\pi \cdot R_0 \cdot R_k} = 0,6.$$

Ступінь радіальності завихрювача:

$$\frac{R_0}{R_y} = 0,83; \frac{R_k}{R_y} = 0,3.$$

Коефіцієнт зменшення початкового моменту кількості руху  $\varepsilon = 1$ , коефіцієнт втрати швидкості  $\varphi = 0,9$ .

Средньовитратний кут скручування в перерізі на виході з шламової насадки гідроциклону:

$$\alpha_2 = \text{ark sin} \sqrt[3]{\frac{\Sigma f}{\pi \cdot R_0 \cdot R_k} \cdot \frac{1}{4 \cdot \varepsilon} \cdot \frac{(1 - m_1 / m_0)^2}{(1 - M_1 / M_0)^2}},$$

де  $m_1$  – масова витрата освітленої води через зливну насадку, кг/с;  $m_0$  – масова витрата суспензії через вхідну насадку гідроциклону, кг/с.

З урахуванням рівняння нерозривності зробимо наступні перетворення:

$$1 - \frac{m_1}{m_0} = 1 - \frac{m_0 - m_2}{m_0} = \frac{m_0 - m_0 + m_2}{m_0} = \frac{m_2}{m_0}; \quad 1 - \frac{M_1}{M_0} = 1 - \frac{M_0 - M_2}{M_0} = \frac{M_0 - M_0 + M_2}{M_0} = \frac{M_2}{M_0},$$

де  $m_2$  – масова витрата пульпи через шламову насадку, кг/с.

Таким чином, середньовитратний кут скручування в перерізі на виході з шламової насадки гідроциклону буде визначатися за наступною залежністю:

$$\alpha_2 = \text{ark sin} \sqrt[3]{\frac{\Sigma f}{\pi \cdot R_0 \cdot R_k} \cdot \frac{1}{4 \cdot \varepsilon} \cdot \frac{(m_2 / m_0)^2}{M_2 / M_0}}.$$

Коефіцієнт опору по гідроциклону з урахуванням моментів кількості руху і масових витрат представимо в наступному вигляді:

$$\xi_{\text{exl}} = \frac{\rho_1}{\rho_0} \left[ \frac{\frac{R_0}{R_y} \cdot \varepsilon \cdot \left(1 - \frac{M_2}{\varepsilon M_0}\right)}{\varphi \cdot \frac{R_{mp}}{R_y} \cdot \left(1 - \frac{m_2}{m_0}\right) \cdot \left(1 - \frac{1}{4 \text{tg} \alpha_1 \cdot \varepsilon} \cdot \frac{\sin^3 \alpha_1 \cdot 4 \varepsilon}{(1 + \sin^2 \alpha_1) \cdot \cos \alpha_1}\right) \cdot \cos \alpha_1} \right]^2;$$

– комплекс кута скручування суспензії в гідроциклоні:

$$\left(1 - \frac{1}{4 \cdot \operatorname{tg} \alpha_1 \cdot \varepsilon} \cdot \frac{\sin^3 \alpha_1 \cdot 4 \cdot \varepsilon}{(1 + \sin^2 \alpha_1) \cdot \cos \alpha_1}\right) \cdot \cos \alpha_1 = \cos \alpha_1 - \frac{\sin^3 \alpha_1}{\operatorname{tg} \alpha_1 \cdot (1 + \sin^2 \alpha_1)} =$$

$$= \cos \alpha_1 - \frac{\sin^3 \alpha_1 \cdot \cos \alpha_1}{\sin \alpha_1 \cdot (1 + \sin^2 \alpha_1)} = \cos \alpha_1 \cdot \left(1 - \frac{\sin^2 \alpha_1}{1 + \sin^2 \alpha_1}\right)$$

– коефіцієнт опору по циклону:

$$\xi_{\text{ex1}} = \frac{\rho_1}{\rho_0} \left[ \frac{\frac{R_0}{R_y} \cdot \varepsilon \cdot \left(1 - \frac{M_2}{\varepsilon M_0}\right)}{\varphi \cdot \frac{R_{mp}}{R_y} \cdot \left(1 - \frac{m_2}{m_0}\right) \cdot \left(1 - \frac{\sin^2 \alpha_1}{(1 + \sin^2 \alpha_1)}\right) \cdot \cos \alpha_1} \right]^2$$

– коефіцієнт перетворення комплексу:

$$\left(1 - \frac{\sin^2 \alpha_1}{1 + \sin^2 \alpha_1}\right) \cdot \cos \alpha_1 = \left(\frac{1 + \sin^2 \alpha_1 - \sin^2 \alpha_1}{1 + \sin^2 \alpha_1}\right) \cos \alpha_1 = \frac{1}{1 + \sin^2 \alpha_1} \cdot \cos \alpha_1 = \frac{\cos \alpha_1}{1 + \sin^2 \alpha_1}$$

З урахуванням наведених комплексів отримуємо вираз, що визначає коефіцієнт опору в зливній трубі:

$$\xi_{\text{ex1}} = \frac{\rho_1}{\rho_0} \left[ \frac{\frac{R_0}{R_y} \cdot \varepsilon \cdot \left(1 - \frac{M_2}{\varepsilon M_0}\right)}{\varphi \cdot \frac{R_{mp}}{R_y} \cdot \left(1 - \frac{m_2}{m_0}\right) \cdot \left(\frac{\cos \alpha_1}{(1 + \sin^2 \alpha_1)}\right)} \right]^2$$

Кут скручування в зливній трубі:

$$\alpha_1 = \operatorname{arcsin} \sqrt[3]{\frac{\sum f}{\pi \cdot R_0 \cdot R_{mp}} \cdot \frac{1}{4 \cdot \varepsilon} \cdot \frac{(1 - m_2 / m_0)^2}{(1 - M_2 / M_0)}}$$

Виробляючи аналогічні рішення для лінії пісків, отримуємо коефіцієнт опору для конічної частини гідроциклоні:

$$\xi_{\text{ex2}} = \frac{\rho_2}{\rho_0} \left[ \frac{\frac{R_0}{R_y} \cdot \varepsilon \cdot \left(\frac{M_2}{\varepsilon M_0}\right)}{\varphi \cdot \frac{R_k}{R_y} \cdot \left(\frac{m_2}{m_0}\right) \cdot \left(\frac{\cos \alpha_2}{(1 + \sin^2 \alpha_2)}\right)} \right]^2$$

або

$$\xi_{\text{ex2}} = \frac{\rho_2}{\rho_0} \left[ \frac{\frac{R_0}{R_y} \cdot \varepsilon \cdot \left(1 - \frac{M_1}{\varepsilon M_0}\right)}{\varphi \cdot \frac{R_k}{R_y} \cdot \left(1 - \frac{m_1}{m_0}\right) \cdot \left(\frac{\cos \alpha_2}{(1 + \sin^2 \alpha_2)}\right)} \right]^2$$

Зробимо розрахунок коефіцієнту опору, кута скручування і розміру повітряного вихору в циліндричній і конічній частинах при зміні моменту скручування води в пісок при різних витратах води в пісок.





*Висновки з проведеного дослідження* З урахуванням однакового принципу дії гідроциклонів і подоби їх конструкції, проведений розрахунок коефіцієнтів опору в циліндричній і конічних частинах гідроциклону. При цьому враховували моменти руху рідини і витрати, побудували графіки залежностей. З них видно, що із збільшенням проходження суспензії через піскову насадку коефіцієнт опору по лінії зливу зростає, а по лінії пісків падає. Загальний коефіцієнт опору падає при зростанні витрат через гідроциклон. При невеликих витратах через гідроциклон коефіцієнт опору залишається практично постійним.

З розрахованих залежностей випливає, що коефіцієнт опору гідроциклону визначається його геометричним комплексом. Таким чином, це дозволить визначити опір знову спроектованих гідроциклонів різних конструктивних форм і виконати розрахунковий аналіз по виявленню розмірів гідроциклонів, що забезпечують їх мінімальний опір.

### Бібліографічний перелік

1. Каненко Г.М. Исследования некоторых работы труб Вентурри по высокоэффективной очистке газов. Москва : Химия, 1974. 48 с.
2. Кузнецов И.Е. Защита атмосферного воздуха от загрязнений. Москва : Высшая школа, 1991. 198 с.
3. Коузов П.А. Методы определения физико-химических свойств промышленных газов. Москва : Химия, 1983. 143 с.
4. Преображенский В.П. Теплотехнические измерения и приборы. Москва : Энергия, 1978. 704 с.
5. Богатых С.А. Циклонно-пенные аппараты Москва : Metallurgy, 1985. 245 с.
6. Пирумов А.И. Обеспыливание газов. Москва : Стройиздат, 1987. 158 с.
7. Гурвица А.А. Пылеулавливание в металлургии. Москва : Metallurgy, 1988. 335 с.
8. Розенгарт Ю.А. Теплоэнергетика металлургических заводов. Москва : Metallurgy, 1985. 305 с.
9. Кропп Л.И. Очистка технологических и неорганизованных выбросов от пыли в металлургии Москва : Metallurgy, 1989. 279 с.
10. Шаприцкий В.И. Защита атмосферы в металлургии. Москва : Metallurgy, 1987. 285 с.
11. Преображенский В.П. Теплотехнические измерения и приборы. Москва : Энергия, 1978. 704 с.
12. Каненко Г.М. Исследования некоторых работы труб Вентурри по высокоэффективной очистке газов. Москва : Химия, 1974. 48 с.
13. Кузнецов И.Е. Защита атмосферного воздуха от загрязнений. Москва : Высшая школа, 1991. 198 с.
14. Пейсахов И.Л. Атлас диаграмм и номограмм по пылегазовой технике. Москва : Metallurgy, 1981. 185 с.
15. Вальдберг А.Ю. Подготовка промышленных газов к очистке. Москва : Химия, 1983. 216 с.

### References

1. Kanenko H.M. Studies of some ventura tubes for high-efficiency gas purification. Moscow : Khimiya, 1974. 48 p.
2. Kuznetsov I.E. Protection of atmospheric air from pollution. Moscow : Higher School, 1991. 198 p.
3. Kouzov P.A. Methods of determining physical and chemical properties of industrial gases. Moscow : Khimiya, 1983. 143 p.
4. Preobrazhensky V.P. Thermotechnical measurements and devices. Moscow : Energy, 1978. 704 p.
5. Bogatykh S.A. Cyclone foam apparatus Moscow : Metallurgy, 1985. 245 p.
6. Pyrumov A.I. Dedusting of gases. Moscow : Stroyizdat, 1987. 158 p.
7. Hurvitsa A.A. Dust collection in metallurgy. Moscow : Metallurgy, 1988. 335 p.
8. Rosengart Yu.A. Thermal power generation of metallurgical plants. Moscow : Metallurgy, 1985. 305 p.
9. Kropp L.I. Cleaning of technological and unorganized emissions from dust in metallurgy Moscow : Metallurgy, 1989. 279 p.

10. Shapritsky V.I. Protection of the atmosphere in metallurgy. Moscow : Metallurgy, 1987. 285 p.
11. Preobrazhensky V.P. Thermotechnical measurements and devices. Moscow : Energy, 1978. 704 p.
12. Kanenko H.M. Studies of some ventura tubes for high-efficiency gas purification. Moscow : Khimiya, 1974. 48 p.
13. Kuznetsov I.E. Protection of atmospheric air from pollution. Moscow : Higher School, 1991. 198 p.
14. Peysakhov I.L. Atlas of diagrams and nomograms for dust and gas technology. Moscow : Metallurgy, 1981. 185 p.
15. Waldberg A.Yu. Preparation of industrial gases for cleaning. Moscow : Khimiya, 1983. 216 p.

**Ilin Serhii**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-3563-9536

**Sayenko Yevgen**, Graduate Student, Zaporizhzhia National University

### RESEARCH OF THE OPERATION OF THE CYCLONE VORTEX COMBUSTION CHAMBER OF A GAS FURNACE

The current state of Ukraine's industry and economy puts forward one of the main requirements for the further development of technical progress in the country, the reduction of capital costs and human resources in the production process. Recently, the spread of cyclone-vortex devices in various fields of technology has been noted, which is due to the possibility of intensification of work processes. Specialized studies of industrial furnaces show that cyclone-vortex devices are one of the most promising heating devices. Cyclone-vortex devices provide a significant intensification of heat exchange, allow to increase the speed and quality of heating products, and reduce fuel consumption. The advantages of cyclone-vortex devices are determined by the aerodynamic structure and the special organization of the movement of flows, therefore the mechanics of gases acquires special importance here. One of the effective energy-saving methods in the heat treatment of long products is the use of local heating in a thermal furnace. The organization of local heating makes it possible to abandon the construction and operation of large furnaces, which gives a significant saving of fuel and material resources, and also allows more rational use of the production areas of enterprises for other technological purposes. The most attractive for these purposes is the use of cyclone furnaces, or cyclone-vortex combustion chambers. Cyclone crucible furnaces are used for the melting of non-ferrous metals in the electronic and radio engineering industry, the use of which has improved both the melting process and increased the coefficient of fuel heat utilization. A cyclone furnace was developed for burning fuel oil in boiler units. For local heating of long rods made of refractory metals, a through-flow cyclone furnace was developed and implemented, which showed satisfactory results. When creating such a furnace, it was necessary to consider a number of issues related to the design of the furnace, as well as issues of heat exchange and aerodynamics. When choosing the design of the furnace, they sought to develop a furnace that would provide a minimum of noise effects with minimal fuel consumption. To intensify the processes of combustion and heat exchange in the furnace, a cyclone-vortex combustion chamber is used.

Keywords: hydrocyclones, hydrodynamic parameters, productivity, total drag coefficient

Стаття надійшла до редакції 21.04.2023 р.

УДК 621.744:674.816

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-1-10>

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

**Скідін Ігор Едуардович**, старший викладач, кандидат технічних наук, Криворізький національний університет, ORCID: 0000-0003-3247-473X

**Воденнікова Лариса Володимирівна**, асистент, Запорізькій державний медико-фармацевтичний університет, ORCID: 0000-0002-1602-8257

## ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ЛИВАРНИХ МОДЕЛЕЙ З ВИКОРИСТАННЯМ ВІДХОДІВ ДЕРЕВООБРОБНОГО ВИРОБНИЦТВА

Запропонована схема технологічного циклу виготовлення ливарних моделей з відходів деревообробного виробництва (тирси). Як майстер-модель використовується вже існуюче модельне оснащення. По майстер-моделі виготовляється промислова модель (форма), яка заповнюється методом ущільнення з навантаженням 2 МПа модельною сумішшю. Модельна суміш складається з відходів деревообробного виробництва та матеріалів, що пов'язують – смоли марки БС-40, рідкого скла та гіпсу марки Г-10. Застосування моделей з відходів деревообробного виробництва в порівнянні з традиційними (дерев'яною, металевою, пластиковою моделями) має ряд істотних переваг: виготовлення модельних комплектів у найкоротші терміни з мінімальними витратами на механічну обробку та без використання додаткового обладнання; нижча вартість порівняно з металевим оснащенням; висока зносостійкість, що не поступається пластиковим моделям; висока ремонтпридатність; точність, стабільність розмірів та конфігурації моделі протягом тривалого терміну служби; мінімальне зусилля знімання при формуванні, завдяки унікальним протиадгезійним властивостям за рахунок суміші для просочення, практично виключає необхідність використання розділових покриттів як при формуванні піщано-глинистих сумішей, так і при виготовленні форм та стрижнів сумішей; можливість тиражувати по одній майстер-моделі необмежену кількість моделей з абсолютно точним відтворенням еталона. Проаналізовано вплив виду та кількості матеріалу, що пов'язує, на фізико-механічні властивості моделей. Показано, що застосування смоли та тирси у співвідношенні 1,25:1 дозволяє збільшити міцність на стискання до 30 кгс/см<sup>2</sup> та межю міцності на стискання до 0,0153 кгс/см<sup>2</sup>. Це обумовлено тим, що в результаті використання смоли, утворюється більш міцний каркас моделі, що майже не поступається характеристикам міцності деревини (сосні). Розглянуто вплив гранулометричного складу компонентів модельної суміші – рідке скло та тирса у співвідношенні 2:1 на фізико-механічні властивості готових моделей. Показало, що збільшення фракції суміші рідке скло та тирса з 0,25 до 2 мм збільшує межю міцності на стискання в 3 рази.

Ключові слова: модельний комплект, дерев'яна модель, ливарна модель, модельне оснащення, модельна суміш, відходи деревообробного виробництва

*Вступ.* Відомо, що ливарні форми виготовляються по моделях, що відтворюють зовнішні контури виливка [1] та класифікуються залежно від матеріалу, з якого вони виготовлені, та стана при заливці [2]. Близько 60% ливарних деталей, що йдуть на виготовлення машин, верстатів, різних механізмів та пристроїв, отримують за допомогою дерев'яних моделей [3].

Розміри ливарної моделі повинні бути більше відповідних розмірів виливка на величину ливарної усадки сплаву, при цьому розміри виливка визначають, виходячи також з припусків на його подальшу механічну обробку [4]. Для різних металів і сплавів величина усадки становить від 1 до 2,5% [5].

На сьогодні зазвичай моделі виготовляють з металу та деревини. Кращими породами деревини для виготовлення моделей є тверді породи (дуб), однак дерев'яні моделі та стрижневі ящики недовговічні. Вони застосовуються при індивідуальному, дрібносерійному та великому литтях [6]. Основними факторами при виборі породи деревини для виготовлення модельних комплектів є механічні характеристики матеріалу і клас міцності моделі [7].

*Постановка проблеми.* Сьогодні одним з найбільш відповідальних етапів у ливарному виробництві є точне виконання оснащення для виготовлення ливарної моделі (зокрема, дерев'яної) з метою скорочення тривалості виготовлення модельних комплектів, зменшення трудомісткості виготовлення та ремонту моделей, зменшення енергозатрат та відповідно зменшення собівартості виливку [8]. Залежно від дбайливості експлуатації, правильності догляду з використанням антиадгезійних мастил дані оснащення можна застосовувати до 500 циклів. Іноді оснащення в найбільш зношуваних місцях посилюють металом або полімерним матеріалом [9].

Відомо, що сучасні технології дозволяють швидко та якісно виготовити модельно-стрижневе оснащення з відходів деревообробного виробництва з додаванням матеріалів, що пов'язують, для виробництва виливків середньої та високої складності. Оснащення з цих матеріалів може використовуватися як для технології формування в піщано-глинисті суміші, так і в холодно-тверді суміші (ХТС) і рідко-скляні суміші (РСС). Оснащення з відходів деревообробного виробництва є проміжним напрямком між дерев'яним та пластиковим оснащенням, виграючи у співвідношенні «швидкість виготовлення/вартість».

Тому з метою зменшення собівартості виливку у роботі пропонується удосконалити технологію виготовлення ливарних моделей шляхом використання відходів деревообробного виробництва.

*Мета роботи* – пошук альтернативної технології виготовлення ливарної моделі з відходів деревообробного виробництва, як заміника дерев'яної моделі, для енерго-та ресурсозбереження.

*Матеріали та методика дослідження.* «Класичною» сировиною для виготовлення дерев'яної моделі є сосна (ДСТУ EN1927-2:2019 [10]). При виготовленні ливарної моделі з відходів деревообробного виробництва – тирси (ДСТУ 2034-92 [11]) як матеріал, що пов'язує, використовували смолу марки БС-40 (ТУ 2223-016-58948815-2004), рідке скло ( $\text{Na}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_n$ ) (ГОСТ 13078-2021 [12]) та гіпс марки Г-10 (ДСТУ Б В.2.7-82:2010 [13]) (табл. 1). Як каталізатор для смоли використовували ортофосфорну кислоту ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), для рідкого скла – ферохромовий шлак (48–54%  $\text{CaO}$ ; 20–30%  $\text{SiO}_2$ ; 4–8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 7–12%  $\text{MgO}$ ; 2–12%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 0,1–2%  $\text{FeO}$ ) та для гіпсу – комплексний модифікатор гіпсу КМГ-25 (ТУ У В-2.7-19266746.001–96).

Виготовлення комплекту модельного виконували згідно з ГОСТ 13354–91 [14] та ГОСТ 3212–92 [15]. Для зниження адгезії поверхню моделей просочували (модифікували) гідрофобною рідиною на основі трансформаторного масла з додаванням парафіну, розчиненого в ефірі. Це сприяє позбавленню прилипання формувальної піщано-глинистої суміші до модельного комплекту.

Для підготовки модельних сумішей використовували змішувач чашковий катковий LM-2e. Зерновий склад тирси визначався за допомогою гранулометричного аналізу. Навіска  $50 \pm 0,01$  г піддавалася розсіюванню на ротаті АС-200У. Вологість тирси перевіряли за стандартною методикою. Для сушки використовували муфельну лабораторну шафу типу СНОЛ-7,2/1300. Висушування навіски деревини (близько 1 г) у скляному бюксі проводили до постійної маси за температури 100–105 °С.

Таблиця 1 – Склад модельної суміші та характеристики міцності зразків

№ зразка	Склад модельної суміші	Співвідношення компонентів модельної суміші	Міцність на стискання, кгс/см <sup>2</sup>	Межа міцності на стискання, кгс/см <sup>2</sup>
Вихідний	сосна		49,8	0,0253
Режим № 1				
1	рідке скло:тирса	2,0:1,0	11,0	0,0056
2	рідке скло:тирса	1,75:1	6,5	0,0033
3	рідке скло:тирса	1,5:1	4,5	0,0021
Режим № 2				
4	рідке скло:тирса:гіпс	2:1:0,25	4,3	0,0022
5	рідке скло:тирса:гіпс	1,75:1:0,2	4,0	0,0020
6	рідке скло:тирса:гіпс	1,5:1:0,2	3,7	0,0017
Режим № 3				
7	смола:тирса	1,5:1	32,4	0,0174
8	смола:тирса	1,25:1	30,1	0,0153
9	смола:тирса	0,65:1	20,0	0,0102

Питому поверхню деревини досліджували методом сорбції [16]. Враховуючи, що обсяг зразків у ході сорбції не змінювався, розраховували значення питомої поверхні деревини згідно з формулою:

$$S_{\text{питу}} = \frac{\Delta m \cdot 10^{-3}}{m_0 g M_r} N_A S,$$

де  $\Delta m$  – різниця між масою зразка в час сорбційної рівноваги та вихідною масою зразка, г;  $m_0$  – вихідна маса зразка, г;  $g$  – щільність сорбату, води, г/см<sup>3</sup>;  $M_r$  – молярна маса адсорбату, г/моль;  $N_A$  – число Авогадро, моль<sup>-1</sup>;  $S$  – площа поперечного перерізу молекули адсорбату, м<sup>2</sup>.

Крайовий кут змочування ( $\Theta$ ) визначали згідно з методикою [17]. Крайовий кут знаходився за допомогою пристрою, що дозволяє проектувати зображення краплі на підкладці на екран у вигляді аркуша міліметрового паперу. Для обчислення крайового кута замірялася висота краплі  $r$  та її основа  $h$ . Тангенс крайового кута, коли крапля змочує поверхню субстрату, визначається згідно з формулою:

$$\text{tg}\Theta = \frac{2rh}{r^2 - h^2}.$$

Значення крайового кута  $\Theta$  або  $\cos \Theta$  обчислювалися з допомогою таблиці тригонометричних величин. Водопоглинення деревини ( $W$ ) досліджували згідно з ГОСТ 16483.20-72 [18]. Зразки для визначення водопоглинання мали розміри 30×30×10 мм (останній розмір – по довжині волокон). Зразки зважували перший раз через 2 години після початку витримання у воді, а потім кожні дві доби на протязі 30 днів. З отриманих даних будували діаграму водопоглинання та визначали максимальну вологість деревини. При дослідженні фізико-механічних властивостей ливарних моделей були виготовлені зразки у вигляді циліндра діаметром 50 мм та висотою 40 мм. Для виготовлення брикету на гідравлічному брикет-пресі типу ТН-514Weima застосовувалася проста прес-форма з одностороннім пресуванням. Фізико-механічні випробування деревини проводилися згідно з ДСТУ ISO 3129:2015 [19]. Усі моделі піддавалися перевірці на вміст формальдегіду згідно з ДСанПіН 8.2.1-181-2012 [20], в якому встановлено рівень виділення формальдегіду для деревини в межах 0,01 мг/м<sup>3</sup>.



Виклад основного матеріалу. Враховуючи теоретичний та практичний досвід ливарного виробництва [21–29], у роботі запропонована схема технологічного циклу виготовлення ливарних моделей з відходів деревообробного виробництва (рис. 1), яка починається від підготовки сировини та закінчується отриманням готової моделі. Ретельна робота і початковий контроль всіх вихідних матеріалів (рис. 2) є обов’язковими для ливарних форм, що забезпечують подальше отримання високоточних та якісних виливків.

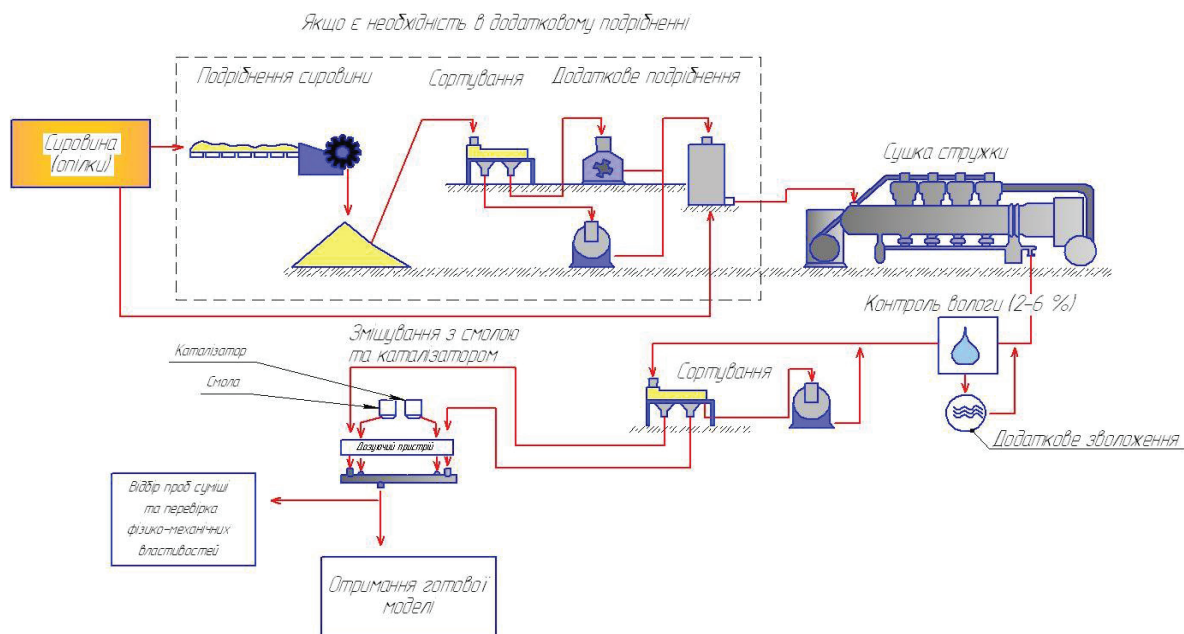


Рисунок 1 – Схема технологічного циклу виготовлення ливарних моделей з відходів деревообробного виробництва

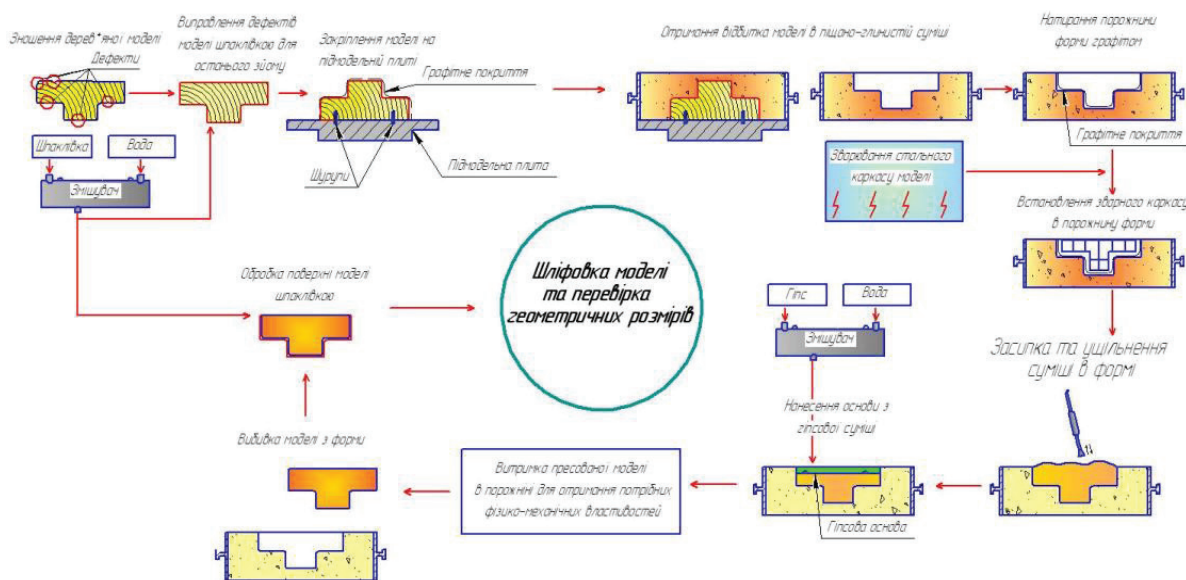


Рисунок 2 – Схема отримання готової моделі для ливарного виробництва

Як майстер-модель використовується вже існуюче модельне оснащення. По майстер-моделі виготовляється промислова модель (форма), яка заповнюється методом ущільнення з навантаженням 2 МПа модельною сумішшю. Після запресування



суміші в порожнину форми суміш обробляють каталізатором, щоб прискорити процес затвердіння смоли.

З метою збільшення характеристик міцності моделі можна використовувати металевий каркас з сталюого неіржавіючого дроту. Каркас встановлюється в порожнину форми, а потім запресовується сумішшю з тирси. Запресування суміші в порожнину форми виконується вібротрамбуванням або ручним трамбуванням. Після повної кристалізації суміші в порожнині форми модель виймають з форми.

Для подальшого використання моделі її необхідно облицювати шпаклівкою і зачистити наждачним папером різної зернистості (ISO 6344-2:2021 [30]). Після цього перевіряються усі розміри і якщо розміри відповідають заданим, то модель можна використовувати за призначенням.

Були проведені дослідження процесу адгезії глинястої суспензії до модельного комплексу, просоченого (модифікованого) покриттям на основі гідрофобної рідини. Покриття знижує крайовий кут змочування до краплі глинистої суспензії, яка присутня в формувальній суміші, що дозволить зменшити прилипаність формувальної суміші до модельного комплексу та поліпшить якість ливарної форми.

При приведенні досліджень водопоглинення слід відзначити, що краплі води, нанесені на поверхню немодифікованої деревини, зберігали свої контури протягом тривалого періоду, хоча крайовий кут змочування у разі був менше  $90^\circ$ . Краплі води, нанесені на поверхню модифікованих зразків не розтікалися тривалий час, що свідчить про зменшення полярності поверхні підкладки. Тобто встановлено, що водопоглинення зразків з відходів деревообробного виробництва менше, ніж вихідного зразка з сосни, для якого величина водопоглинання на протязі 30 діб збільшувалася до значень 135 %.

Порівняння крайового кута змочування немодифікованої деревини та модифікованої деревини показало на його зменшення зі значень  $\cos \Theta = 0,9344$  (для вихідного зразка з сосни) до значень  $\cos \Theta = 0,9256$  (для модельної суміші смола та тирса у співвідношенні 1,5:1).

Додатково досліджувався вплив виду та кількості матеріалу, що пов'язує, на фізико-механічні властивості ливарних моделей. Так аналіз технологічного процесу випробувань міцності на стискання зразків № 1–№ 9 (рис. 3) показав, що руйнування зразків відбувається не однаково, що зумовлено насамперед співвідношенням кількості тирси до кількості матеріалу, що пов'язує. Зі збільшення кількості рідкого скла в суміші – збільшується міцність зразка, а також здатність до меншого тріщиноутворення (рис. 4).

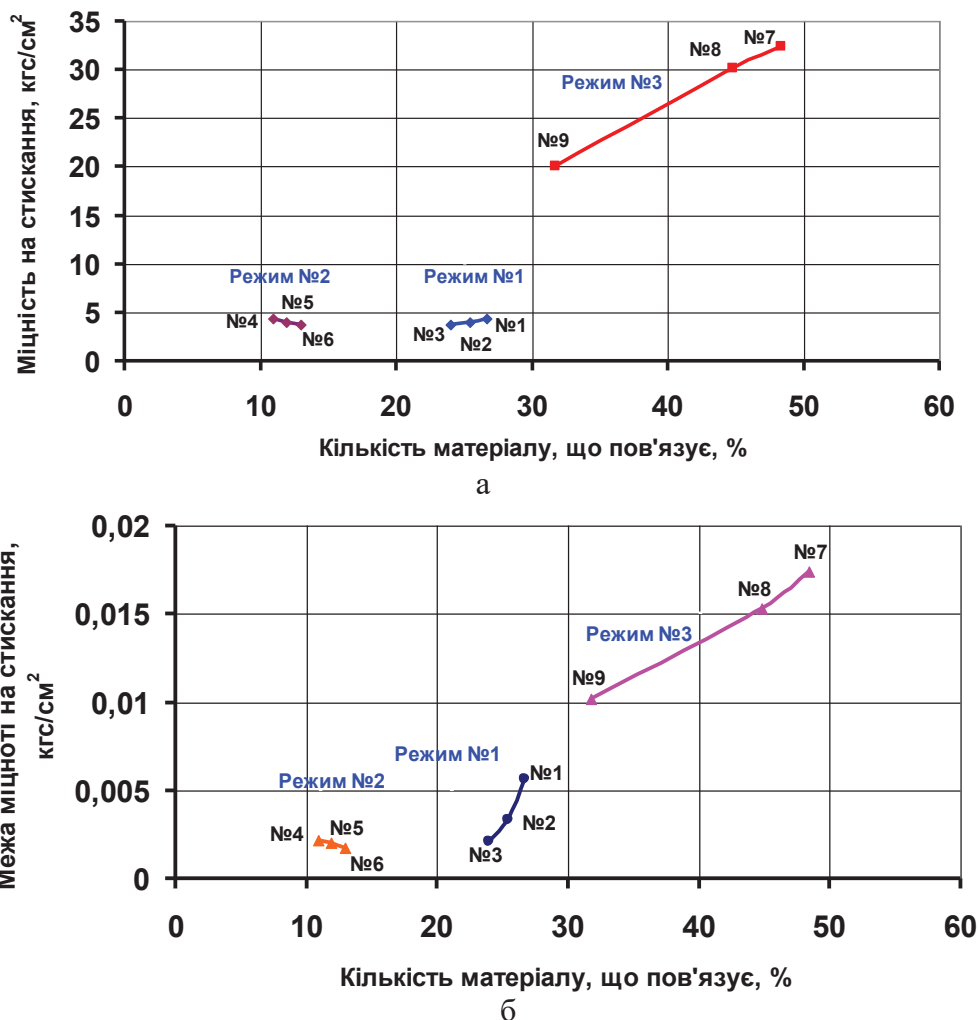


Рисунок 3 – Технологічний процес випробувань міцності на стискання зразків з відходів деревообробного виробництва



зразок № 6      зразок № 3      зразок № 7      вихідний зразок  
Рисунок 4 – Загальний вигляд зруйнованих зразків з відходів деревообробного виробництва в залежності від складу модельної суміші

При використанні смоли як матеріалу, що пов'язує, (зразки № 7–№ 9) міцність на стискання та межа міцності на стискання зростають і становить до 32,4 кгс/см<sup>2</sup> та 0,0174 кгс/см<sup>2</sup> відповідно (табл. 1, рис. 5). Це обумовлено тим, що в результаті використання смоли, утворюється більш міцний каркас моделі, що майже не поступається за міцністю сосні.



а – міцність на стискання; б – межа міцності на стискання; режим № 1 – модельна суміш рідке скло та тирса (зразки № 1–№ 3); режим № 2 – модельна суміш рідке скло, тирса та гіпс (зразки № 4–№ 6); режим № 3 – модельна суміш смола та тирса (зразки № 7–№ 9)

Рисунок 5 – Залежність характеристик міцності модельної суміші від кількості матеріалу, що пов'язує

Дослідним шляхом встановлено, що максимальна кількість матеріалу, що пов'язую, досягає 48,3% для модельної суміші смола та тирса у співвідношенні 1,5:1 (рис. 5, зразок № 7), а мінімальна – 10,9% для модельної суміші рідке скло, тирса та гіпс у співвідношенні 1,5:1:0,2 (рис. 5, зразок № 6).

Слід зазначити, що для виробництва моделей використовують дерев'яні частки різної форми і розмірів. Характеристики міцності моделей із спеціально виготовленої (різаною) стружки дещо вище, ніж моделей зі стружки-відходів від стругальних верстатів і тирси при одній і тій же щільності і однаковій кількості доданого матеріалу, що пов'язує.

Зі збільшенням довжини стружки до 30–50 мм міцність моделі збільшується, при подальшому збільшенні довжини інтенсивність підвищення міцності різко падає. Однак довга стружка викликає труднощі при транспортуванні, змішуванні з матеріалом, що пов'язує, тому при виробництві моделей довжина стружки, як правило, не перевищує 2–4 мм. Із збільшенням ширини стружки міцність моделі падає, тому в практиці використовують стружку шириною до 5 мм. Ширина стружки має велике значення для отримання необхідного класу шорсткості поверхні моделі.

Таким чином, порівняльний аналіз межі міцності зразків з деревини та зразків з відходів деревообробного виробництва показали, що останні мають межу міцності в 1,65–4,5 рази нижче, ніж у вихідному зразку з деревини.

При дослідженні гранулометричного складу деревини та моделей з відходів деревообробного виробництва (табл. 2) було встановлено, що основна маса тирси складається зі фракції  $-1+0,5$  мм та  $-0,5+0,25$  мм, що становить відповідно 35,03% та 40,45% від загальної маси зразка. Збільшення фракції тирси з 0,25 до 2 мм призводить до збільшення межі міцності до 3-х разів.

Таблиця 2 – Гранулометричний склад відходів деревообробного виробництва (тирси)

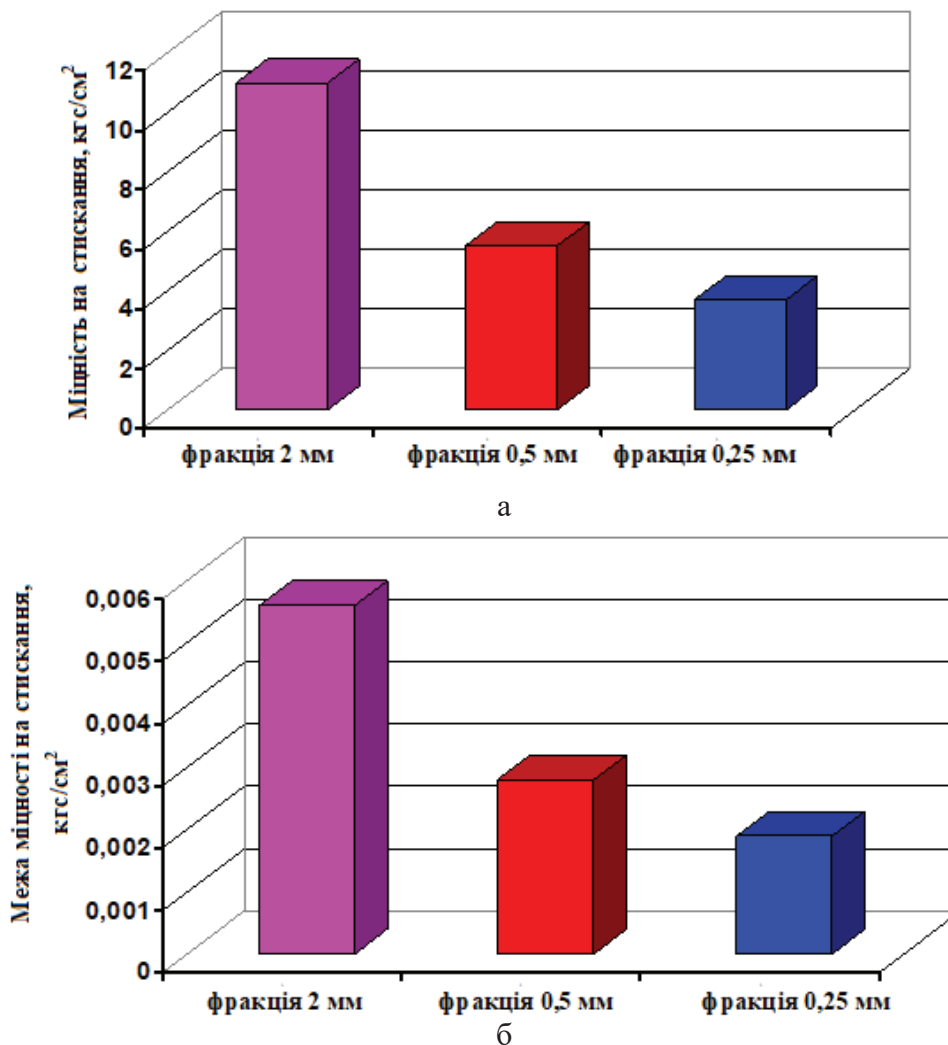
Фракція тирси, мм	Маса тирси, г	Кількість тирси, %
+1,0	2,915	5,83
-1,0+0,5	17,515	35,03
-0,5+0,25	20,225	40,45
-0,25+0,16	5,840	11,68
-0,16+0,1	1,930	3,86
-0,1+0,071	1,005	2,01
-0,071+0,04	0,485	0,97
-0,04+0	0,085	0,17
Всього :	50,000	100,00

Аналіз впливу гранулометричного складу компонентів формувальної суміші рідке скло та тирса у співвідношенні 2:1 (зразок № 1) на фізико-механічні властивості готових моделей показав, що збільшення фракції суміші з 0,25 до 2 мм збільшує міцність на стискання та межу міцності на стискання в 3 рази (рис. 6).

Таким чином, застосування моделей з відходів деревообробного виробництва в порівнянні з традиційними (дерев'яною, металевою, пластиковою моделями) має ряд істотних переваг:

- виготовлення модельних комплектів у найкоротші терміни з мінімальними витратами на механічну обробку та без використання додаткового обладнання;
- нижча вартість порівняно з металевим оснащенням (за рахунок більш раціонального витрачання матеріалів та мінімальної трудомісткості виготовлення);
- висока зносостійкість, що не поступається пластиковим моделям;

- висока ремонтпридатність (тріщини, відколи та інше відновлюється тим же матеріалом, з якого виготовляється модель);
- точність, стабільність розмірів та конфігурації моделі протягом тривалого терміну служби;
- мінімальне зусилля знімання при формуванні, завдяки унікальним протиадгезійним властивостям за рахунок суміші для просочення, практично виключає необхідність використання розділових покриттів як при формуванні піщано-глинистих сумішей, так і при виготовленні форм і стрижнів сумішей;
- можливість тиражувати по одній майстер-моделі необмежену кількість моделей з абсолютно точним відтворенням еталона.



а – міцність на стискання; б – межа міцності на стискання  
Рисунок б – Залежність характеристик міцності модельної суміші рідке скло та тирса у співвідношенні 2:1 від її фракції

*Висновки.* Таким чином, можна зробити наступні висновки:

1. Запропоновано технологію виготовлення ливарних моделей з використанням відходів деревообробного виробництва (тирси) з доданням матеріалів, що пов'язують – смоли марки БС-40, рідкого скла та гіпсу марки Г-10, при цьому як майстер-модель використовується вже існуюче модельне оснащення.



2. При приведенні досліджень водопоглинення немодифікованої деревини та модифікованої деревини на протязі 30 діб слід відзначити, що водопоглинення зразків з відходів деревообробного виробництва менше, ніж вихідного зразка з деревини (сосни), для якого величина водопоглинання становить до 135%. Це пов'язано зі зменшенням крайового кута змочування, зокрема для вихідного зразка з деревини  $\cos \Theta = 0,9344$ , а для модельної суміші смола та тирса у співвідношенні 1,5:1 він знижується до значень  $\Theta = 0,9256$ .

3. Проаналізовано вплив виду та кількості матеріалу, що пов'язує, на фізико-механічні властивості ливарних моделей та показано, що межа міцності на стискання зразків з відходів деревообробного виробництва в 1,65–4,5 разів нижче, ніж у вихідному зразку з деревини (сосни).

4. Проаналізовано вплив гранулометричного складу формувальної суміші рідке скло та тирса у співвідношенні 2:1 на фізико-механічні властивості готових моделей та показало, що збільшення фракції суміші з 0,25 до 2 мм збільшує межу міцності на стискання в 3 рази.

5. Встановлено, що виготовлення моделей з відходів деревообробного виробництва дозволяє зменшити витрати на виготовлення моделей з первинної деревини; зменшити енергозатрати виробництва; зменшити трудомісткість виготовлення моделі; автоматизувати виробництво ливарних моделей.

### Бібліографічний перелік

1. Технологія виготовлення моделей і стрижневих ящиків. URL: [https://ferrum.at.ua/publ/tehnologija\\_metaliv/11\\_tekhnologija\\_vigotovlennja\\_modelej\\_i\\_strizhnevikh\\_jashhikiv/1-1-0-11](https://ferrum.at.ua/publ/tehnologija_metaliv/11_tekhnologija_vigotovlennja_modelej_i_strizhnevikh_jashhikiv/1-1-0-11) (дата звернення: 12.01.2023).

2. Технологія виготовлення ливарних форм. URL: <http://obrobka.pp.ua/1858-tehnology-vigotovlennya-livarnih-form.html> (дата звернення: 11.11.2021).

3. Изготовление деревянных модельных комплектов в литейном производстве. URL: <http://www.stroitelstvo-new.ru/drevesina/model/> (дата звернення: 12.01.2023).

4. Проектування і виготовлення ливарного оснащення. URL: [https://stud.com.ua/173351/tehnika/proektuvannya\\_vigotovlennya\\_livarnogo\\_osnashchennya](https://stud.com.ua/173351/tehnika/proektuvannya_vigotovlennya_livarnogo_osnashchennya) (дата звернення: 12.01.2023).

5. Сутність ливарного виробництва. URL: <https://jak.bono.odessa.ua/articles/sutnist-livarnogo-virobnictva.php> (дата звернення: 12.01.2023).

6. Ливарний модельний комплект. URL: <http://um.co.ua/8/8-2/8-237978.html> (дата звернення: 12.01.2023).

7. Саранин Л.Г. Сравнительная оценка материалов из древесины при изготовлении модельной литейной оснастки. *Известия ТулГУ. Серия «Технические науки»*. 2018. Вып. 1. С. 16–20.

8. Воденнікова О.С., Скідін І.Е., Панченко С.О. Можливості виготовлення дерев'яних моделей з відходів деревообробного виробництва. *Теоретичні та практичні засади розвитку економіки, обліку, фінансів, менеджменту та права* : Всеукраїнська науково-практична конференція (м. Запоріжжя, 23–24 листопада 2021 р.). Запоріжжя : ЗНУ, 2021. С. 152–154.

9. Дерев'яне модельне оснащення. URL: <https://modelpoltava.com.ua/derevyane-modelne-osnashchennya/> (дата звернення: 12.01.2023).

10. ДСТУ EN 1927-2:2019. Лісоматеріали круглі хвойні. Класифікація за якістю. Частина 2. Сосна (EN 1927-2:2008; АС:2009, ІДТ) [Діючий від 2021-01-01]. 2021. 10 с.

11. ДСТУ 2034-92. Отходы древесные. Общие технические условия [Действующий с 1993-07-01]. *Изд. офиц.* Киев : Госстандарс Украины, 1993. 19 с.

12. ГОСТ 13078-2021. Стекло натриевое жидкое. Технические условия [Действующий с 2022-05-01]. *Изд. офиц.* Москва : ФГБУ «РСТ», 2021.

13. ДСТУ Б В.2.7-82:2010. Будівельні матеріали. В'яжучі гіпсові. Технічні умови [Діючий від 2011-03-01]. *Вид. офиц.* Київ : Мінрегіонбут України, 2010.

14. ГОСТ 13354-91. Комплекты модельные деревянные. Технические условия [Действующий с 1993-01-01]. *Изд. офиц.* Москва : Издательство стандартов, 1992.

15. ГОСТ 3212-92. Комплекты модельные. Уклоны формовочные, стержневые знаки, допуски размеров [Действующий с 1993-07-01]. *Изд. офиц.* Москва : Издательство стандартов, 1992, ИПК Издательство стандартов, 2004, 14 с.
16. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Москва : Мир, 1970. 408 с.
17. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. В 2-х частях / пер. с англ. Москва : Мир, 1983. 480 с.
18. ГОСТ 16483.20-72. Древесина. Метод определения водопоглощения [Действующий с 1994-01-01]. *Изд. офиц.* Москва : ИПК Издательство стандартов, 1999. 3 с.
19. ДСТУ ISO 3129:2015. Древесина. Методи відбору зразків і загальні вимоги до фізико-механічних випробувань невеликих бездефектних зразків (ISO 3129:2012, IDT) [Діючий від 2016-01-01].
20. ДСанПіН 8.2.1-181-2012. Державні санітарні норми та правила. Полімерні та полімервмісні матеріали, вироби і конструкції, що застосовуються у будівництві та виробництві меблів. Гігієнічні вимоги [Діючий від 2013-02-01]. URL: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z0087-13>
21. Теоретичні основи ливарного виробництва : навч. посіб. для студ. спец. «Обладнання ливарного виробництва» і «Ливарне виробництво чорних та кольорових металів» / В.Г. Могилаченко та ін. Харків : НТУ «ХП», 2011. 287 с.
22. Теоретичні основи формування виливків : навч. посіб. для студентів вищ. техн. навч. закл., які навчаються за спец. «Ливарне виробництво чорних та кольорових металів і сплавів» та «Обладнання та технології ливарного виробництва» / Т.В. Лисенко та ін. Харків : НТУ «ХП», 2014. 191 с.
23. Дан Л.О., Трофімова Л.О. Ливарне виробництво : навч. посіб. для студентів металургійних спеціальностей. Маріуполь : ПДТУ, 2013. 207 с.
24. Дусанюк Ж.П., Шиліна О.П., Репінський С.В., Дусанюк С.В. Проектування та виробництво заготовок деталей машин. Литі заготовки : навч. посіб. Вінниця : ВНТУ, 2009. 199 с.
25. Чернышов Е.А., Евстигнеев А.И. Теоретические основы литейного производства. Теория формирования отливки : учебн. Москва : Машиностроение, 2015. 480 с.
26. Sahoo M., Sahu S. Principles of Metal Casting. 3<sup>rd</sup> Edition. McGraw-Hill Education. 2014. 795 p.
27. Chakrabarti A.K. Casting technology and cast alloys. PHI Learning Pvt. Ltd., 2005. 288 p.
28. Технология литейного производства. Литье в песчаные формы : учебн. / А.П. Трухов, Ю.А. Сорокин, М.Ю. Ершов и др. Москва : Академия, 2005. 528 с.
29. Кукуй Д.М., Скворцов В.А., Андрианов Н.В. Теория и технология литейного производства : учебник. В 2 ч. Ч. 1. Формовочные материалы и смеси. Минск : Новое знание ; Москва : ИНФРА-М, 2011. 384 с.
30. ISO 6344-2:2021. Coated abrasives – Determination and designation of grain size distribution – Part 2 : Macrogrit sizes P12 to P220. Second edition 2021-11 [Start Date 30.11.2021, Due Date 30.07.2021, Completion Date 30.07.2021]. 2021. 4 p.

### References

1. Technology of manufacturing models and rod boxes. URL: [https://ferrum.at.ua/publ/tehnologija\\_metaliv/11\\_tehnologija\\_vigotovlennja\\_modelej\\_i\\_strizhnevikh\\_jashhikiv/1-1-0-11](https://ferrum.at.ua/publ/tehnologija_metaliv/11_tehnologija_vigotovlennja_modelej_i_strizhnevikh_jashhikiv/1-1-0-11)(accessed 12.01.2023).
2. Manufacturing technology of casting molds. URL: <http://obrobka.pp.ua/1858-tehnology-vigotovlennya-livarnih-form.html> (accessed 11.11.2021).
3. Production of wooden model kits in foundry production. URL: <http://www.stroitelstvo-new.ru/drevesina/model/> (accessed 12.01.2023).
4. Design and manufacture of foundry equipment. [https://stud.com.ua/173351/tehnika/proektuvannya\\_vigotovlennya\\_livarnogo\\_osnaschennya](https://stud.com.ua/173351/tehnika/proektuvannya_vigotovlennya_livarnogo_osnaschennya)(accessed 12.01.2023).
5. The essence of foundry production. URL: <https://jak.bono.odessa.ua/articles/sutnist-livarnogo-virobnictva.php> (accessed 12.01.2023).
6. Foundry model kit. URL: <http://um.co.ua/8/8-2/8-237978.html> (accessed 12.01.2023).
7. Saranin L.G. Comparative evaluation of materials from wood for manufacture of model foundry tools. *News of TuSU. Series "Technical sciences"*. 2018. Issue 1. P. 16–20.



8. Vodennikova O.S., Skidin I.E., Panchenko S.O. Possibilities of making wooden models from woodworking waste. *Theoretical and practical foundations of the development of economics, accounting, finance, management and law* : All-Ukrainian scientific and practical conference (Zaporizhia, November 23–24, 2021). Zaporizhzhia : ZNU, 2021. P. 152–154.
9. Wooden model equipment. URL: <https://modelpoltava.com.ua/derevyane-modelne-osnashhennya/> (accessed 12.01.2023).
10. DSTU EN 1927-2:2019. Qualitative classification of softwood round timber. Part 2. Pines (EN 1927-2:2008; AC:2009, IDT) [Effective from 2021-01-01]. 2021. 10 p.
11. DSTU 2034-92. Wood waste. General technical conditions [Effective since 1993-07-01]. *Ed. officer*. Kyiv : Gosstandars Ukrainy, 1993. 19 p.
12. GOST 13078-2021. Sodium silicate solution. Specifications [Effective from 2022-05-01]. *Ed. officer*. Moscow : FSBU «RST», 2021.
13. DSTU B V.2.7-82:2010. Building materials. Binding gypsum. Specifications [Effective from 2011-03-01]. *Ed. officer*. Kyiv : Ministry of Regional Development of Ukraine, 2010.
14. GOST 13354-91. Gated wooden patterns. Specifications [Effective since 1993-01-01]. *Ed. officer*. Moscow : Standard Publishing House, 1992.
15. GOST 3212-92. Gated patterns. Pattern tapers, core prints, dimensional tolerances [Effective since 1993-07-01]. *Ed. officer*. Moscow : Izdatelstvo standartov, 1992, IPK Izdatelstvo standartov, 2004, 14 p.
16. Greg S., Singh K. Adsorption, specific surface, porosity. Moscow : Mir, 1970. 408 p.
17. Rabek Ya. Experimental methods in the chemistry of polymers. In 2 parts / trans. with English Moscow : Mir, 1983. 480 p.
18. GOST 16483.20-72. Wood. Determination method of water absorption [Effective since 1994-01-01]. *Ed. officer*. Moscow : IPK Izdatelstvo Standartov, 1999. 3p.
19. DSTU ISO 3129:2015. Sampling methods and general requirements for physical and mechanical testing of small clear wood specimens (ISO 3129:2012, IDT) [Effective from 2016-01-01].
20. DSanPiN 8.2.1-181-2012. State sanitary norms and rules. Polymer and polymer-containing materials, products and structures used in construction and furniture production. Hygienic requirements [Effective from 2013-02-01]. URL: <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/z0087-13>
21. Mogylatenko V.G., Ponomarenko O.I., Drobyazko V.M., Kocheshkov A.S., Yamshynskiy M.M. Theoretical foundations of foundry production : training. manual for students special “Equipment of foundry production” and “Foundry production of ferrous and non-ferrous metals”. Kharkiv : National Technical University “KhPI”, 2011. 287 p.
22. Lysenko T.V., Ponomarenko O.I., Dotsenko V.P., Shynskiy I.O., Serdyuk L. I. Theoretical foundations of the formation of castings : teaching. manual for university students technical education students who study for special “Foundry production of black and non-ferrous metals and alloys” and “Equipment and technologies of foundry production”. Kharkiv : National Technical University “KhPI”, 2014. 191 p.
23. Dan L.O., Trofimova L.O. Foundry production: a study guide for students of metallurgical specialties. Mariupol : PDTU, 2013. 207 p.
24. Dusanyuk Zh.P., Shilina O.P., Repinskiy S.V., Dusanyuk S.V. Design and production of blanks for machine parts. Cast blanks : a study guide. Vinnytsia : VNTU, 2009. 199 p.
25. Chernyshov E.A., Evstigneev A.I. Theoretical foundations of foundry production. The theory of casting formation : textbook. Moscow : Mashinostroenie, 2015. 480 p.
26. Sahoo M., Sahu S. Principles of Metal Casting. 3<sup>rd</sup> Edition, MsGraw-Hill Education. 2014. 795 p.
27. Chakrabarti A.K. Casting technology and cast alloys. PHI Learning Pvt. Ltd., 2005. 288 p.
28. Trukhov A.P., Sorokin Yu.A., Ershov M.Yu., Blagonravov B.P., Minaev A.A., Gini E.Ch. Technology of foundry production. Casting in sand molds: academic. Moscow : Academy, 2005. 528 p.
29. Kukui D.M., Skvortsov V.A., Andrianov N.V. Theory and technology of foundry production : textbook. In 2 parts. Part 1. Forming materials and mixtures. Minsk : New Knowledge; Moscow : INFRA-M, 2011. 384 p.
30. ISO 6344-2:2021. Coated abrasives – Determination and designation of grain size distribution – Part 2 : Macrogrit sizes P12 to P220. Second edition 2021-11 [Start Date 30.11.2021, Due Date 30.07.2021, Completion Date 30.07.2021]. 2021. 4 p.

**Vodennikova Oksana**, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhia National University, ORCID: 0000-0003-0496-5435

**Skidin Ihor**, Senior Lecturer, Candidate of Technical Sciences, Kryvyi Rih National University, ORCID: 0000-0003-3247-473X

**Vodennikova Larysa**, assistant, Zaporizhzhia State Medical and Pharmaceutical University, ORCID: 0000-0002-1602-8257

### **MANUFACTURING TECHNOLOGY OF FOUNDRY MODELS USING WOODWORKING WASTE**

The proposed scheme of the technological cycle of manufacturing foundry models from woodworking waste (sawdust). The existing model equipment is used as a master model. Based on the master model, an industrial model (form) is made, filled by compaction with a load of 2 MPa with a model mixture. The model mixture consists of woodworking waste and binding materials – BS-40 resin, liquid glass, and G-10 gypsum. It has a number of significant advantages: production of model sets in the shortest possible time with minimal costs for mechanical processing and without the use of additional equipment; lower cost compared to metal equipment; high wear resistance, which is not inferior to plastic models; high maintainability. Accuracy, stability of dimensions and configuration of the model during a long service life, minimal removal effort during molding; thanks to the unique anti-adhesion properties of the impregnation mixture, practically eliminates the need for additional equipment. The influence of the type and amount of binding material on the physical and mechanical properties of the models was analyzed. It is shown that application resins and sawdust in the ratio 1.25:1 allow zoom-compressive strength up to 30kgf/cm<sup>2</sup> and compressive strength to 0,0153 kgf/cm<sup>2</sup>. This is due to the fact that as a result of the use of resin, a stronger frame of the model is formed, which is almost not inferior to the strength characteristics of wood (pine). Considered the influence of the granulometry composition of the component model mixture – liquid glass and sawdust in a ratio of 2:1 on the physical and mechanical properties of the finished models. It showed that increasing the liquid glass and sawdust mixture fraction from 0,25 to 2 mm increases the compressive strength limit by 3 times.

Keywords: model set, wooden model, foundry model, model equipment, model mixture, waste of woodworking production

Стаття надійшла до редакції 01.05.2023 р.

УДК 669.28:519/87

DOI: <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-1-011>

**Григор'єв Станіслав Михайлович**, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-3875-8880

**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

**Варченко Дмитро Анатолійович**, аспірант Запорізький національний університет. ORCID: 0009-0007-0993-0545

**Гнатишак Руслан Васильович**, аспірант, Запорізький національний університет

## ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ОТРИМАННЯ ЛІГАТУРИ ПРИБЛИЗНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ТЕХНОГЕНИХ ВІДХОДІВ

Для розробки шихти і складу Ni – Мо лігатури для виробництва і використання її у прецизійних сплавах досліджено фізико-хімічної властивості вихідних інгредієнтів, в тому числі і техногенних відходів. Розроблено склад лігатури, кількісні і якісні показники шихтових складових та технологічні умови нового легувального і розкислю вального матеріалу для прецизійних сплавів. Вперше в роботі представлені техніко-економічні показники використання техногенних відходів, якої не знаходили місце в металургійній промисловості спеціальних сталей і сплавів якості вторинної сировини. У промислових умовах проведено активний експеримент із зміною параметрів у межах. Зміст елементів у лігатурі змінювалося не більше, мас. %: нікелю 53,0–91,6; молібдену 2,8–18,4; марганцю 1,0–7,8; кремнію 0,3–5,6; заліза 4,3–15,2. Лігатура отримана в електропечі з основним футеруванням із застосуванням відходів сплавів на основі нікелю (прецизійного сплаву 79 НМ); окалини та шліфувального пилу, а також феросиліція ФС65, металевого марганцю МР-1, технічного закису нікелю та гідрометалургійного молібденового концентрату. По уточненій методиці виконані відповідні розрахунки економічної ефективності утилізації Ni та Мо із техногенних відходів з урахуванням факторів, які набули розвитку в дійсній роботі. З метою досягнення оптимальних показників Ni – Мо з урахуванням комплексного впливу складу шихти на зниження собівартості переділу виплавки лігатури при моделюванні використовували регресійний аналіз. Узагальнюючим методом найменших квадратів на основі результатів промислових випробувань розроблена математична модель залежності економічних показників виплавки лігатури від вмісту легувальних елементів в лігатурі і технологічних показників. Це дозволило оптимізувати основні техніко-економічні залежності показників виробництва і використання Ni – Мо лігатури і значно підвищили їх ефективність.

Ключові слова: прецизійні сплави, Ni – Мо лігатура, утилізація тугоплавких елементів, техногенні відходи, екологічна ефективність ресурсозбереження

*Вступ.* Легуючі матеріали на основі нікелю та молібдену стратегічно значущі у металургії спеціальних сталей, у тому числі у виробництві прецизійних сплавів. Їх висока вартість та обмеженість сировинних джерел стримують нарощування обсягів виробництва металопродукції з їх вмістом. Цільова ефективність її виробництва не досягається внаслідок низького ступеня використання легуючих матеріалів на основі тугоплавких елементів, недостатньо надійних технологій утилізації елементів та випробуваних технологій утилізації елементів з техногенних відходів. Ця проблема особливо актуальна в умовах значного зростання цін на легуючі елементи. Ресурсо- і енергозбереження у металургії феросплавів і спеціальних сталей одне з основних напрямів підвищення їх конкурентоспроможності на світовому ринку.

*Аналіз літературних даних та постановка проблеми.* Сучасне становище металургійного виробництва характеризується утворенням великої кількості відходів, які накопичуються у відвалах і займають площі можливих обробних земель, забруднюючи прилеглі території [1]. Особливо шкідливим для довкілля є присутність у відходах важких металів до яких відносяться хром, нікель та молібден, які забруднюють землю [2] та підземні води [3].

Способи переробки різної техногенної сировини мають позитивні результати з використанням твердого відновлення вуглецем і воднем. Дослідження водневого відновлення триоксиду молібдену як основного оксидного молібденового концентрату до двооксиду молібдену представлені в роботі [1].

Експериментально підтверджено утворення проміжного оксиду  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  та паралельні реакції відновлення до  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  та  $\text{MoO}_2$ . Водневе відновлення  $\text{MoO}_3$  за відносно низьких температур без появи рідких фаз, що супроводжуються утворенням проміжного продукту  $\text{MoO}_2$  та подальшим утворенням  $\text{Mo}$  [2]. У роботах [1, 4] підтверджено стадійність реакцій з переходом з вищих оксидів до нижчих з подальшим відновленням до  $\text{Mo}$ . Така особливість також представлена авторами роботи [1], в якій показано можливий суттєвий вплив присутності в системі домішок інших компонентів на характер та показники відновлення. Домішки при цьому можуть вступати в реакції з відновником і з'єднаннями, що містять молібден, з утворенням спільних сполучень [6]. Вплив факторів не виключений при відновленні оксидного молібденового концентрату, тому що в ньому разом з оксидними сполуками молібдену є супутні різні домішки [7]. Можливість застосування плазми усуває зазначений недолік [8; 9]. У роботі [8] авторами показано одержання чистих порошків молібдену. Обробка низькотемпературної плазмою металізованого молібденового концентрату дозволяє суттєво знизити вміст S, P, As, Sn, Pb, Zn, Bi, Sb та C [9].

В роботі [5] отримані суттєво значущі результати досліджень механізму відновлення молібдену на прикладі деяких видів техногенних відходів. Однак недостатньо досліджено фізико-хімічні закономірності утилізації техногенних відходів, що містять високі концентрації нікелю та молібдену.

Також в літературних джерелах відсутній кількісний вираз факторів, які впливають на економічну ефективність утилізації тугоплавких елементів із техногенних відходів прецизійних сплавів методом виплавки лігатури в системі рідкофазних реакцій, розробленими передовими засобами. Для широкого впровадження техніко-економічних рішень необхідна методика визначення об'єктивної економічної доцільності від використання і визначення математичного закону оптимізації техніко-економічних показників виробництва лігатури для прецизійних сплавів [11].

*Мета та завдання дослідження.* Мета роботи полягала у розробці математичної моделі техніко-економічних показників отримання лігатури прецизійних сплавів та їх оптимізації. Це необхідно для визначення параметрів, що підвищують ефективність утилізації дорогих нікелю та молібдену з техногенних відходів прецизійних сплавів різних джерел походження.

Для досягнення поставленої мети було поставлено такі завдання:

- дослідити хімічний склад вихідних компонентів шихти та складу лігатури для прецизійних сплавів та зміни фазового складу у процесі виплавки лігатури;
- для зменшення безповоротних втрат нікелю та молібдену у вигляді сублимації їх вищих оксидних сполук провести аналіз хімічних, фазових та рентгеноструктурних перетворень при виплавці лігатури;
- розробити та оптимізувати математичну модель техніко-економічних показників отримання та використання лігатури для прецизійних сплавів.

*Матеріали та методи досліджень.* Хімічний склад вихідних компонентів шихти для отримання лігатури прецизійних сплавів наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад вихідних компонентів шихти для отримання лігатури для прецизійних сплавів

	Хімічні елементи, мас.%								
	Окалина сплаву 79НМ	Стружка силового шліфування сплаву 79НМ	Концентрат молібденовий КМГ-1	Технічний закис Ні	Циклонний пил Si	Металевий марганець	Алюмінієвий дрос	Деревне вугілля	
C	≤ 0,10	0,02–0,09	–		0,14	0,11–0,21	≤0,01	78,8–81,7	
Si	0,25–0,56	0,39–0,45	SiO <sub>2</sub>		99,7				
Mn	0,44	0,53–0,79				95,3–96,1			
S	0,017	≤0,37	0,01			0,041	≤0,001		
P	0,015	0,33	0,01			0,035	≤0,0001		
Ni	6,35	72,6–76,5		77,3					
Mo	2,0	3,25–3,0	56,0						
Cu	≤0,18	0,11–0,17	0,01						
Al		≤0,3					17,7–22,5		
Fe	основа	інші	Fe <sub>n</sub> O <sub>m</sub> 2,11	FeO 0,12		інші	Fe <sub>n</sub> O <sub>m</sub> 1,1–2,3		

Лігатури виплавляли в електропечі ДСП – 5 з основним футеруванням.

Рентгеноструктурний фазовий аналіз зразків проведено на дифрактометрі «ДРОН-8». Мікроструктури зразків отримували на растровому мікроскопі «РЕМ-106 І». Мікроскоп виконано із системою рентгенівського мікроаналізу з визначенням хімічного складу окремих ділянок поверхні зразків.

Фазовий склад зразків методом рентгеноструктурного аналізу з використанням монохроматичного випромінювання Co Ka ( $\lambda = 0,178897 \text{ \AA}$ ) з фіксатором Fe. Вимірювання виконувалося при напрузі на трубіці  $U = 30 \text{ кВ}$  та анодному струмі  $I = 10 \text{ мА}$ . Склад фаз визначався комплексом програм PDWin 2.0.

Для кількісних оцінок техніко-економічних показників процесу виплавки лігатур використано регресійний аналіз із застосуванням квадратичних сплайнів, що описують вплив кожного хімічного елемента. Значимість одержаних регресійних моделей оцінювалася за значеннями розрахованих коефіцієнтів детермінації  $R^2$ .

За Драйпером та Смітом [15], якщо коефіцієнт детермінації  $R^2 > 0,8$  або більше 80%, можна вважати, що модель регресії вдала. Тобто всі чотири побудовані моделі можна вважати вдалими.

У промислових умовах проведено активний експеримент із зміною параметрів у межах. Зміст елементів у лігатурі змінювалося не більше, мас. %: нікелю 53,0–91,6; молібдену 2,8–18,4; марганцю 1,0–7,8; кремнію 0,3–5,6; заліза 4,3–15,2. Лігатура отримана в електропечі з основним футеруванням із застосуванням відходів сплавів на основі нікелю (прецизійного сплаву 79 НМ); окалини та шліфувального пилу, а також феросиліцію ФС65, металевого марганцю МР-1, технічного закису нікелю та гідрометалургійного молібденового концентрату за ДСТУ 3704:2013.

Однією з промислово значимих втрат дорогих елементів нікелю і молібдену є висока швидкість сублімації з вищих оксидних сполучень області температур виплавки лігатури [10]. У складі шихти для виплавки лігатури використовувалися оксидні інгредієнти. Для дослідження інгредієнтів на леткість відібрані зразки від усіх партій при виплавці лігатур. Всі зразки піддані рентгеноструктурному фазовому аналізу на наявність сполучень, що легко сублімуються.



В результаті досліджень всіх елементів шихти і зразків лігатур, що виплавляються, встановлено, що окалина нікельвміщуючих сплавів і їх шліфувальний пи́л складається переважно з інтерметалідів типу  $(Ni, Mo, Fe)_nO_m$  і твердих розчинів Mo і Fe в решітці Ni і незначні концентрації SiC, Ca O. Всі зразки лігатур полягали у вигляді інтерметалідів і твердих розчинів елементів у ґратах нікелю, які не володіють заявленою летючістю в області температур 1273–2073 К. Додатки до складу шихти технічного закису нікелю та гідрометалургійного молібденового концентрату зробило необхідним створення умов, які запобігають втратам елементів у вигляді оксидних сполук NiO та MoO<sub>3</sub>, починають сублимувати при температурах вище 873 та 973К відповідно [10]. Техніко-економічні показники випробування лігатури для легування та розкислення прецизійних сплавів наведено у таблицях 2 та 3.

Таблиця 2 – Техніко-хімічні показники лігатур

№ лігатури	Вміст елементів у лігатурі, мас.%				
	Ni	Mo	Mn	Si	Fe
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>
1	53,0	18,4	7,8	5,6	15,2
2	55,0	18,0	7,2	5,5	14,3
3	57,5	17,5	6,9	5,2	12,9
4	60,0	16,0	6,6	5,0	12,4
5	64,2	13,9	5,7	4,26	12,14
6	69,0	11,8	4,8	3,52	10,88
7	73,5	9,7	3,9	2,78	10,12
8	76,1	7,6	3,0	2,04	11,26
9	80,4	5,5	2,1	1,32	10,68
10	85,0	3,5	1,2	0,6	9,7
11	87,0	3,2	1,1	0,5	8,2
12	88,5	3,0	1,0	0,4	7,0
13	90,0	3,0	1,0	0,4	5,6
14	91,6	2,8	1,0	0,3	4,3

Таблиця 3 – Техніко-економічні показники отримання лігатур

№ лігатури	Техніко-економічні параметри			
	Ступінь використання легуючих елементів * <sup>4</sup>	Час плавки, хв.	Засвоєння молібдену, %	Собівартість виплавки лігатури, \$/т
	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>
1	2	3	4	5
1	0,35 <sup>*2</sup> /0,82	220	94	9177,96
2	0,35/0,82	220	94	9103,89
3	0,36/0,82	215 <sup>*1</sup>	94	8955,72
4	0,37/0,82	210	95	8807,56
5	0,42/0,82	205	95	8066,75
6	0,47/0,82 <sup>*3</sup>	200	96	7325,95
7	0,53/0,83	200	96	6585,14
8	0,59/0,84	200	97	5844,35
9	0,65/0,85	195	97	5103,55
10	0,75/0,88	200	98	3992,33
11	0,82/0,89	210	98	3251,54
12	0,83/0,90	215	98	3251,29
13	0,87/0,91	220	98	2884,08
14	0,88/0,92	230	98	2884,08

**Примітки:** \*<sup>1</sup> – збільшується час розчинення нікелю та молібдену порівняно з часом розчинення чистих легуючих елементів, взятих окремо; \*<sup>2</sup> – згідно з інструкцією з виплавки сплаву 79НМ допускається використання відходів сплаву 79НМ до 40% від маси плавки, використання окалини та шліфувального пи́лу виключається; \*<sup>3</sup> – у розрахунку у чисельнику ступінь використання елементів (утилізація), у знаменнику загальний рівень використання легуючих елементів. Розрахунок проведено за сумарним змістом нікелю та молібдену.



Регресійне рівняння залежності техніко-економічних показників виплавки лігатур для легування та розкислення прецизійних сплавів представлено у вигляді:

$$Y_i = \sum_{k=1}^N (b_{k0} + b_{k1}X_{ki} + b_{k2}X_{ki}^2), \quad (1)$$

де  $Y_i$  – значення техніко-економічних параметрів, поданих у табл. 3;  $X_{ki}$  – фактори, представлені в табл. 2;  $b_{ki}$  – обчислені коефіцієнти за даними, поданими в табл. 2 та табл. 3;  $N$  – кількість хімічних елементів.

Результати проведених розрахунків представлені у таблиці 4 та 5.

Таблиця 4 – Значення обчислених коефіцієнтів у рівнянні (1) для чотирьох видів техніко-економічних параметрів

Елемент	№ елемента	$b_{i0}$	$b_{i1}$	$b_{i2}$	Показник	$R^2$
Ni	X1	0,1386	-0,1248	0,4791	Y1 – ступінь використання хімічних елементів	0,99
Mo	X2	0,0501	-0,0528	-0,0259		
Mn	X3	0,0633	-0,0433	-0,0044		
Si	X4	0,0601	-0,0547	-0,0025		
Fe	X5	0,0032	0,0548	-0,0012		
Ni	X1	25,216	34,906	6,1048	Y2 – час плавки, хв.	0,97
Mo	X2	10,333	14,411	1,0216		
Mn	X3	8,1190	11,118	0,5702		
Si	X4	18,452	25,151	3,6936		
Fe	X5	0,2302	0,1514	14,786		
Ni	X1	9,6678	14,381	2,4842	Y3 – засвоєння молібдену	0,98
Mo	X2	3,4571	5,9265	0,4154		
Mn	X3	2,7631	4,5226	0,2316		
Si	X4	7,3145	10,632	1,5344		
Fe	X5	6,7219	10,108	6,5385		
Ni	X1	-111,28	3703,4	696,43	Y4 – собівартість виплавки лігатури	0,91
Mo	X2	-45,789	1546,6	117,03		
Mn	X3	-36,542	1215,1	65,751		
Si	X4	-66,921	2245,1	373,97		
Fe	X5	-141,97	-4833,2	8306,7		

Таблиця 5 – Оптимальні області досліджуваних техніко-економічних показників одержання лігатури для прецизійних сплавів

Кордони оптимальних значень факторів	Фактор					Ступінь використання елементів
	Зміст елементів у лігатурі, мас. %					
	Ni	Mo	Mn	Si	Fe	$y_1$
Min	60,0	3,5	1,2	0,6	9,7	0,37/0,82
Max	85,0	16,0	6,6	5,0	12,4	0,75/0,88

*Висновки.* З аналізу процесів отримання лігатур для виплавки прецизійних сплавів встановлено, що реакції відновлення оксидів молібдену з отриманням чистих порошків молібдену можливе в умовах присутності домішкових елементів.

Запропоновано як компоненти шихти використовувати промислові техногенні відходи, представлені в табл. 1.

У промислових умовах виплавлено 14 варіантів лігатур із різним хімічним складом. До кожного варіанта лігатур встановлено техніко-економічні показники їх виплавки.

Побудовано регресійну модель для кількісної оцінки техніко-економічних показників процесу виплавки лігатур для прецизійних сплавів з урахуванням їх елементного складу.

**Бібліографічний перелік**

1. Григор'єв С.М., Скачков В.А., Бережна О.Р. Порошкова металургія легуючих і композиційних матеріалів : монографія. Запоріжжя : Запорізький національний університет, 2017. 738 с.
2. Григор'єв С.М., Петрищев А.С. Сучасне ресурсозбереження в металургії спеціальних сталей (техніко-економічне обґрунтування) : моногр. Запоріжжя : Запорізький національний університет, 2016. 534 с.
3. Тарасов А.В. Минеральное сырье, новые технологии и развитие производства тугоплавких редких металлов в России и странах СНГ. *Цветные металлы*. 2011. № 6. С. 57–66.
4. Юнг В. Восстановление карбида вольфрама из твердого шлама окисления материала и процесса карботермического восстановления. *Журнал промышленной и инженерной химии*, 2014. Т. 20. Вып. 4. С. 2384–2388.
5. Пашкеев К.И., Пашкеев И.Ю., Михайлов Г.Г., Судариков М.В., Тарасов П.А. Исследование алуминотермического восстановления вольфрамитовых концентратов. *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Металлургия»*. 2015. Т. 15. № 2. С. 13–19.
6. Leont'ev L.I., Grigorovich, K.V., Kostina, M.V. The development of new metallurgical materials and technologies. Part 1. *Steel in Translation*. 2016. № 46 (1). P. 6–15.
7. Козырев Н.А., Бендре Ю.В., Горюшкин В.Ф., Шурупов В.М., Козырева О.У. Термодинамика восстановления  $WO_3$  углеродом. *Вестник Сибирского государственного индустриального университета*. 2016. № 2 (16). С. 15–17.
8. Ryabchikov I.V., Belov B.F., Mizin V.G. Reactions of metal oxides with carbon. *Steel in Translation*. 2014. № 44 (5). P. 368–373.
9. Швейкин Г.П., Кедин Н.А. Продукты карботермического восстановления окислов вольфрама в потоке аргона. *Российский журнал неорганической химии*. 2014. № 59 (3). С. 153–158.
10. Григорьев Д.С. Некоторые кинетические закономерности углетермического восстановления смеси окалина быстрорежущей стали с добавками шеелитового концентрата. *Метал и литье*. 2010. № 9–10. С. 57–61.
11. Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. Кн. 2. Москва : Финансы и статистика, 1986. 351 с.

**References**

1. Grigoryev S.M., Skachkov V.A., Berezhna O.R. Powder metallurgy of alloying and composite materials : monograph. Zaporizhzhia : Zaporizhzhia National University, 2017. 738 p.
2. Hryhor'ev S.M., Petrishchev A.S. Modern resource conservation in the metallurgy of special steels (technical and economic justification) : monograph. Zaporizhzhia : Zaporizhzhia National University, 2016. 534 p.
3. Tarasov A.V. Mineral raw materials, new technologies and development of the production of refractory rare metals in Russia and the CIS countries. *Non-ferrous metals*. 2011. No. 6. P. 57–66.
4. Jung V. Recovery of tungsten carbide from solid sludge of material oxidation and the process of carbothermal recovery. *Journal of industrial and engineering chemistry*. 2014. Vol. 20. Iss. 4. P. 2384–2388.
5. Pashkeev K.Y., Pashkeev I.Yu., Mykhailov G.G., Sudarikov M.V., Tarasov P.A. Research on aluminothermic recovery of wolframite concentrates. *Bulletin of the South Ural State University. Series "Metallurgy"*. 2015. Vol. 15, No. 2. P. 13–19.
6. Leont'ev L.I., Grigorovich, K.V., Kostina, M.V. (2016). The development of new metallurgical materials and technologies. Part 1. *Steel in Translation*. 2016. № 46 (1). P. 6–15.
7. Kozyrev N.A., Bendre Yu.V., Horyushkin V.F., Shurupov V.M., Kozyreva O.U. Thermodynamics of  $WO_3$  reduction with carbon. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*. 2016. No. 2 (16). P. 15–17.
8. Ryabchikov, I.V., Belov, B.F., Mizin, V.G. Reactions of metal oxides with carbon. *Steel in Translation*. 2014. № 44 (5). P. 368–373.
9. Shveikin G.P., Kedin N.A. Products of carbothermal recovery of tungsten oxides in an argon flow. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2014. No. 59 (3). P. 153–158.
10. Grigoriev D.S. Some kinetic regularities of carbon-thermal recovery of a mixture of high-speed steel slag with additions of scheelite concentrate. *Metal and casting*. 2010. No. 9–10. P. 57–61.
11. Draper N., Smith G. Applied regression analysis. Book 2. Moscow : Finance and Statistics, 1986. 351 p.

**Hrigoriev Stanislav**, Professor, Doctor of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0002-3875-8880

**Viktor Skachkov**, Professor, Doctor of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0002-4447-4641

**Berezhna Olga**, Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0001-6728-5221

**Dmytro Varchenko**, Postgraduate Student, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0009-0007-0993-0545

**Hnatyshak Ruslan**, Postgraduate Student, Zaporizhzhia National University, ORCID:

#### **TECHNICAL AND ECONOMIC INDICATORS OF RECEIVING A LIGATURE OF PRECISION ALLOYS BASED ON MAN-TECHNOLOGY WASTE**

For the development of the charge and the properties of Ni – Mo alloys for the production and distillation of in precision alloys, the physical and chemical power of the ingredients, including technogenic natural resources, was determined. The warehouse of alloys, quality indications of charge storage and technological minds of new legal and acidic materials for precision alloys have been broken up. For the first time in the robotic presentation of techno-economic indicators of the most technogenic inputs, they did not know the place in the metallurgical industry of special steels and alloys of the quality of secondary raw material. The industrial conditions an active experiment was carried out with a wide range of parameters. The content of elements in the ligature varied within, wt. %: nickel 53,0–91,6; molybdenum 2,8–18,4; manganese 1,0–7,8; silicon 0,3–5,6; iron 4,3–15,2. The ligature was obtained in an electric furnace with a main lining using nickel-based alloy waste (precision alloy 79 NM); scale and grinding dust, as well as ferrosilicon FS65, metallic manganese MP-1, technical nickel oxide and hydrometallurgical molybdenum concentrate. According to the refined methodology, appropriate calculations of the economic efficiency of the utilization of Ni and Mo from man-made waste were performed, taking into account the factors that have developed in actual work. In order to achieve optimal Ni – Mo indicators, taking into account the complex influence of the composition of the charge on reducing the cost of redistribution of ligature smelting, regression analysis was used in the modeling. Using the least squares method on the basis of the results of industrial testing, a mathematical model of the fallow of economic indications in the melting of alloys in place of alloying elements in alloys and technological indications was developed. This made it possible to optimize the main technical and economic fallows of indications of the viability and selection of Ni – Mo ligatures and significantly increased their efficiency.

Keywords: precision alloys, Ni-Mo alloy, utilization of refractory elements, technogenic waste, environmental efficiency of resource saving, optimization

Стаття надійшла до редакції 25.05.2023 р.

*Наукове видання*

# МЕТАЛУРГІЯ

2023  
Випуск 1

Технічне редагування  
Комп'ютерна верстка та макетування

*Ю. Назарова*  
*І. Стратій*



Г Е Л Ь В Е Т И К А  
ВИДАВНИЧИЙ ДІМ

WWW.HELVETICA.UA

Підписано до друку 29.06.2023 р. Формат 60x84/8.  
Папір офсетний. Гарнітура Times. Цифровий друк.  
Ум. друк. арк. 10,7. Наклад 300. Замовлення № 0923/568.  
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 № 7623 від 22.06.2022 р.