

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Запорізький національний університет

МЕТАЛУРГІЯ

Випуск 2

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 № 23926-13766ІР від 23.04.2019 р.

Друкується за рішенням Вченої ради Запорізького національного університету
(протокол № 5 від 19.12.2023 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)

Луцький 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)

Чейлитко 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. 2. – 132 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 покриттів 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. 51. Табл. 26. Бібліогр. 182 назв.

УДК 669.1+669.2/8

© Автори статей, 2023

© Запорізький національний університет, 2023

ЗМІСТ

Малишев В.В., Шахнін Д.Б., Габ А.І. Вивчення кислотно-основних властивостей фосфоровмісних вольфраматних розплавів за рівноважних умов.....	5
Малишев В.В., Нестеренко Т.М., Шахнін Д.Б., Габ А.І., Воляр Р.М. Обґрунтування застосування кисневого електрода порівняння з $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ мембраною у вольфраматно-молібдатних розплавах.....	13
Метеленко Н.Г., Клопов І.О., Плясов С.В., Загородній С.А. Методи та моделі оцінювання економічної захищеності промислового підприємства.....	20
Glushchevsky V., Ogloblina V., Zhyliakov O., Khrapkin O. Applied economic-mathematical analysis of fire-resistant products sintering processes: efficiency management of production plans PJSC «Zaporizhvognetryv».....	26
Баженов Є.В., Скачков В.О., Метеленко Н.Г., Воляр Р.М., Скидін П.В. Інноваційні технології в кольоровій металургії України – фтораммонійна технологія розкриття ільменіту.....	37
Грідяєв В.В., Манідіна Є.А., Карпенко Г.В., Русаков О.О. Використання антропометричних даних робітників для проектування засобів індивідуального захисту.....	45
Коваленко В.Л., Пазюк М.Ю., Єфанов В.С., Овчинникова І.А. Математичне моделювання систем гідроенергетичної утилізації металургійних підприємств.....	57
Овчинникова І.А., Пазюк М.Ю., Барішенко О.М., Коваленко В.Л. Управління розподілом агломераційної шихти за висотою шару на аглострічці при різних умовах завантаження.....	65
Меліхова Т.О., Макаренко А.П., Меліхов Є.В., Скачкова К.Є. Моніторинг фінансового стану ПАТ «Запоріжсталь» як механізм підвищення ефективності управління.....	72
Румянцев В.Р., Шарапова Т.А., Гнатишак А.Р., Скачков Р.О. Критерії і методика оцінки потенційно небезпечних виробничих технологій.....	79
Скачков В.О., Карпенко Г.В., Варченко Д.А., Нетяга А.В., Рябчук М.М. Моделювання процесів ущільнення композиційних матеріалів пірокарбідом кремнію.....	85
Критська Т.В., Баженов Є.В. «Кремний з піску» – етап розвитку технології напівпровідникового кремнію: досвід і перспективи.....	95
Волосова Н.М., Мазур І.А., Волох В.І. Дослідження коливань рівня металу у кристалізаторах машини безперервної розливки сталі.....	112
Огінський Й.К., Власов А.О., Грідін О.Ю., Гречаний О.М., Васильченко Т.О. Новий напрямок виробництва заготовок для металургії і машинобудування.....	119

CONTENTS

Malyshev V., Shakhnin D., Gab A. Study of acid-base properties of phosphorus-containing tungsten melts under equilibrium conditions.....	5
Malyshev V., Nesterenko T., Shakhnin D., Gab A., Volyar R. Ustification of the application of oxygen electrode comparison with β - Al_2O_3 membrane in tungsten-molybdate melts.....	13
Metelenko N., Klopov I., Pliasov S., Zagorodnyi S. Methods and models for assessing the economic security of an industrial enterprise.....	20
Glushchevsky V., Ogloblina V., Zhyliakov O., Khrapkin O. Applied economic-mathematical analysis of fire-resistant products sintering processes: efficiency management of production plans PJSC «Zaporizhvognetryv».....	26
Bazhenov Ye., Skachkov V., Metelenko N., Volyar R., Skidin P. Innovative technologies in the non-ferrous metallurgy of Ukraine – fluorammonium technology for the discovery of ilmenite.....	37
Gridiaiev V., Manidina Ye., Karpenko A., Rusakov O. Use of anthropometrical data of workers for design of individual protection equipment.....	45
Viktor Kovalenko, Mikhailo Paziuk, Vladimir Yefanov PhD, Iryna Ovchynnykova. Mathematical modeling of metallurgical enterprises hydro-energy utilization systems	57
Ovchynnykova I., Paziuk M., Barishenko O., Kovalenko V. Control of agglomerate distribution by layer height on the agglomerating conveyor under different loading conditions.....	65
Melikhova T., Makarenko A., Melikhov Ye., Skachkova K. Monitoring of the financial state of pjsc “zaporizhstal” as a mechanism for increasing the efficiency of management.....	72
Rumyantsev V., Sharapova T., Hnatyshak A., Skachkov R. Criteria and methodology for evaluating potentially dangerous production technologies.....	79
Skachkov V., Karpenko A., Varchenko D., Netyaga A., Ryabchuk M. Simulation of composite materials composition processes with silicon pyrocarbide.....	85
Kritska T., Bazhenov V. “Silicon from sand” – stage of development of semiconductor silicon technology: experience and prospects.....	95
Volosova N., Mazur I., Volokh V. Study of fluctuations of metal level in crystallisers of continuous steel casting machine.....	112
Ogins'kyi J., Vlasov A., Grydin O., Hrechanyi O. Vasilchenko T. A new direction of manufacturing preparation for metallurgy and mechanical building.....	119

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

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

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

ВИВЧЕННЯ КИСЛОТНО-ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ФОСФОРОВІСНИХ ВОЛЬФРАМАТНИХ РОЗПЛАВІВ ЗА РІВНОВАЖНИХ УМОВ

Іонний склад вольфраматних розплавів визначає як характер електродних процесів та рівноваг, так і склад катодних продуктів. Вивчення активностей іонів кисню у вольфраматному розплаві проводили методом вимірювання ЕРС електрохімічних комірок з кисневими електродами. В якості електрода порівняння був застосований платино-кисневий електрод діафрагмованого типу. Індикаторний платиновий електрод був занурений у досліджуваний розплав. Потенціометричними дослідженнями доведено, що сполуки P_2O_5 , $NaPO_3$, $Na_4P_2O_7$ є акцепторами іонів кисню; а Na_3PO_4 – донором. Хід експериментальних залежностей платино-кисневого електрода від концентрації оксигеновмісних сполук фосфору можна обґрунтувати, використовуючи теорію спряжених кислот-основ. Дослідження показали, що при додаванні P_2O_5 , $NaPO_3$, $Na_4P_2O_7$ до вольфраматного розплаву утворюються аніони $W_2O_7^{2-}$, що підтверджується структурними методами дослідження охолоджених плавів. Узгодження експериментальних та розрахункових залежностей підтверджує правильність запропонованих моделей іонного складу розплаву. Можливість керування кислотно-основними властивостями цих розплавів є важливою з точки зору електроосадження вольфраму та високотемпературного електрохімічного синтезу карбідів, боридів і силіцидів вольфраму. Відомості щодо структури вольфраматних розплавів з оксигеновмісними сполуками фосфору дають змогу, залежно від умов проведення електролізу, цілеспрямовано отримувати осади вольфраму у вигляді порошків чи покриттів.

Ключові слова: кислотно-основні властивості, вольфраматні розплави, кисневий електрод, оксигеновмісні сполуки фосфору, будова розплаву.

Вступ. Кольорові та рідкісні метали, зокрема вольфрам та його сполуки з різними неметалами (в тому числі з фосфором), сплави, інтерметаліди – важлива складова майбутнього науково-технічного прогресу. Успішне функціонування та науково-технічний розвиток різних галузей промисловості, науки і сучасної техніки багато в чому визначається їх використанням. На цю важливу обставину звертають увагу автори монографій і посібників [1-3].

Електроосадження вольфраму та його сполук з водних, водно-органічних та органічних розчинів не знайшло практичного використання. Як відмічено в [4], якість катодних осадів і складність технологій не задовольняють потреб виробництва. При електролізі цих розчинів, здебільшого, відбувається катодне відновлення вольфраму з утворенням оксидів нижчого ступеня окиснення. Тому їх одержання з розплавів – перспективний напрямок електрометалургії. Однак, теоретичні основи електрометалургійних процесів у розплавах, що містять вольфрам, недостатньо розроблені. Електролітичне виділення вольфраму та його сполук з іонних розплавів відображено в деяких монографіях та оглядових статтях [5-10]. Відповідно до даних досліджень [8-10], при електролізі розплавів вольфраматів лужних та лужноземельних металів можливе електроосадження вольфраматних бронз або порошків чи покриттів вольфраму. В роботах [11, 12]

експериментально визначено умови електровиділення бронз, оксидів вольфраму та вольфраму з вольфраматних розплавів. Встановлено, що склад катодних продуктів визначається складом розплаву і температурою електролізу і в значно меншому ступені – катодною густиною струму.

Розплави оксигеновмісних сполук вольфраму (зокрема, натрій вольфрамат), приваблюють увагу дослідників перспективою прямого електролізу для одержання не лише вольфраму, але і його сполук з неметалами. В електрометалургії оксигеновмісних розплавів відомо про вплив їх кислотності (основності), що визначається вмістом оксигенових іонів на кінетику електродних процесів та склад катодних осадів [8–10, 13, 14]. Причому повне катодне відновлення вольфраму відбувається в кислих електролітах за присутності акцепторів оксигенових іонів. Зміна іонного складу розплавів на основі вольфраматів лужних та лужноземельних металів має суттєвий вплив як на електродні процеси та рівноваги, так і на склад катодних продуктів. Тому дослідження структури та можливість керування кислотно-основними властивостями цих розплавів являє собою не лише теоретичний, але і практичний інтерес.

Результати та їх обговорення.

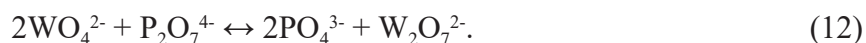
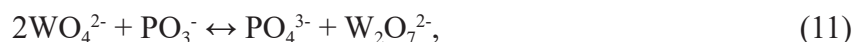
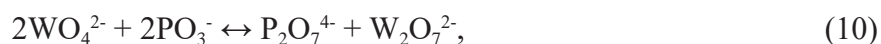
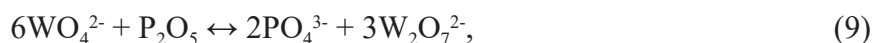
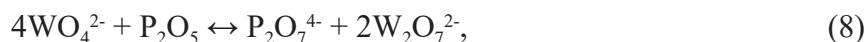
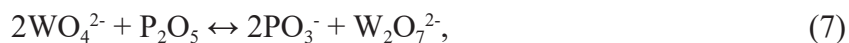
Термодинамічне обґрунтування застосування фосфоровмісних сполук для керування кислотно-основними властивостями вольфраматних розплавів.

Для пояснення експериментальних залежностей поведінки вольфраматних розплавів за рівноважних та нерівноважних умов можна використати запропоновану нами раніше та використану в роботі [15] модель іонного складу цих розплавів. Розглянемо оксигеновмісні сполуки як спряжені кислоти-основи. Вважатимемо, що в розплаві Na_2WO_4 здебільшого знаходяться в рівновазі між собою йони Na^+ , WO_4^{2-} , $\text{W}_2\text{O}_7^{2-}$, O^{2-} і вольфраматний розплав можна розглядати як розплавлений полівольфраматний електроліт складу $2\text{Na}^+ + \text{W}_n\text{O}_{2n+1}^{2-}$, де $n \geq 1$.

Фосфоровмісні оксигенові сполуки можна розглядати як спряжені кислоти-основи за наступними рівновагами:



При їх додаванні до вольфраматного розплаву можливий перебіг таких реакцій:



Додавання до вольфраматного розплаву фосфоровмісних сполук призводить до зміни активності йонів кисню та зсуву рівноваги між моно- та димерними формами

вольфраму. За допомогою такого “квазіхімічного” підходу легко пояснити зсув міжонних рівноваг у цих розплавах.

Ймовірність перебігу можливих реакцій взаємодії між натрій вольфрамом та оксигеновмісними сполуками фосфору була оцінена в широкому температурному інтервалі на підставі виконаних розрахунків зміни стандартної енергії Гіббса (ΔG_T). Для обчислення ΔG_T використовували літературні дані щодо термодинамічних величин аналізованих сполук [16–19].

В табл. 1 наведено обчислені значення ΔG_T можливих реакцій між натрій вольфрамом та фосфоровмісними сполуками. З вольфрамматним розплавом не повинен взаємодіяти натрій фосфат Na_3PO_4 . При взаємодії фосфор (V) оксиду з вольфрамматним розплавом реакція, ймовірно, буде відбуватися у напрямку (3), натрій метафосфату NaPO_3 – у напрямку (4).

Хоча виконані термодинамічні розрахунки лише припускають можливість перебігу реакцій для вольфрамматних розплавів, проте вони можуть бути корисними при поясненні моделі йонного складу розплаву. Згідно з розрахунками, енергетично найвигіднішими, здебільшого, є реакції з утворенням дивольфрамматних сполук.

Для ідентифікації оксигеновмісних сполук вольфраму у розплавах застосовували методи ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу охолоджених зразків. ІЧ-спектри отримували на спектрофотометрі SPECORD 75 IR, рентгенограми – на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-4.0. Досліджували розплави натрій вольфраму, що містять різні оксигеновмісні сполуки фосфору, та порівнювали отримані ІЧ-спектри і рентгенограми їх охолоджених зразків зі спектрами та рентгенограмами індивідуальних сполук. Як останні використовували плав хімічного реактиву натрій вольфраму. Плав дивольфраму отримували спіканням натрій вольфраму з вольфрам (VI) оксидом. В результаті зіставлення ІЧ-спектрів та рентгенограм досліджуваних розплавів з такими для синтезованих дивольфрамматних сполук підтверджено можливість утворення димерних частинок при додаванні в розплав натрій вольфраму акцепторів оксигеновмісних сполук фосфору.

Таблиця 1 – Температурна залежність стандартної вільної енергії ΔG_T° реакцій взаємодії натрій вольфраму з оксигеновмісними сполуками елементів IV-VI груп

№	Реакції	ΔG_T° , кДж				
		298 К	900 К	1000 К	1100 К	1200 К
1	$4\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10} = 4\text{NaPO}_3 + 2\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-556,64	-413,46	-394,80	-375,76	-372,88
2	$8\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10} = 2\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-649,36	-527,43	-487,90	-427,56	-442,25
3	$12\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10} = 4\text{Na}_3\text{PO}_4 + 6\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-874,01	-769,35	-708,02	-647,35	-636,76
4	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{NaPO}_3 = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-46,32	-56,94	-46,53	-36,32	-34,64
5	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{NaPO}_3 = \text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-16,56	-26,19	-15,52	-5,10	-3,18
6	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 2\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$	-13,14	-4,56	-15,44	-26,07	-28,24
7	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{NaPO}_3 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 + 2\text{Na}_2\text{O}$	567,48	510,57	522,75	528,98	529,36
8	$2\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7 + 2\text{Na}_2\text{O}$	543,33	547,48	559,11	569,97	578,98

Потенціометричне дослідження кислотно-основних взаємодій вольфрамматних фосфоровмісних розплавів за рівноважних умов.

Для знаходження залежності потенціалу кисневого електрода у розплавах системи $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-P}_2\text{O}_5$ (NaPO_3 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) необхідно враховувати можливість перебігу реакцій (7) – (12). З іонного балансу за вольфрамом у разі акцептора кисневих іонів у вигляді P_2O_5 після відповідних математичних перетворень [15] отримаємо кінцеві рівняння залежності потенціалу кисневого електрода від концентрації фосфор (V) оксиду:

$$E_{O^{2-}/O_2} = E^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{KnP_2O_5}{(1-2nP_2O_5)^2} = E^{**} + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{nP_2O_5}{(1-2nP_2O_5)^2}, \quad (13)$$

$$E_{O^{2-}/O_2} = E^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{KnP_2O_5}{2(1-nP_2O_5)^2} = E^{**} - \frac{0,69}{2F} \lg \frac{nP_2O_5}{(1-nP_2O_5)^2}, \quad (14)$$

$$E_{O^{2-}/O_2} = E^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{KnP_2O_5}{3(1-\frac{2}{3}nP_2O_5)^2} = E^{**} - \frac{1,10}{2F} \lg \frac{nP_2O_5}{(1-\frac{2}{3}nP_2O_5)^2} \quad (15)$$

у разі перебігу реакцій (7) – (9) відповідно.

Відповідно до (13), (14) та (15) передлогарифмічні коефіцієнти залежностей

$$E_{O^{2-}/O_2} - \lg \frac{nP_2O_5}{(1-2nP_2O_5)^2}, \quad E_{O^{2-}/O_2} - \lg \frac{nP_2O_5}{(1-nP_2O_5)^2} \quad \text{і} \quad E_{O^{2-}/O_2} - \lg \frac{nP_2O_5}{(1-\frac{2}{3}nP_2O_5)^2}$$

повинні становити за 1173 К – 0,116; 0,035 і 0,055 В відповідно. З експериментальних даних залежності $E_{O^{2-}/O_2}^* - C(P_2O_5)$ виявлено, що в досліджуваному діапазоні концентрацій P_2O_5 значення передлогарифмічного коефіцієнта залежності (15) становить 0,053 – 0,058 В, а для залежностей (13) і (14) взагалі не вкладаються на пряму лінію (рис. 1). Отже, у цьому діапазоні концентрацій P_2O_5 можлива реакція (9). Підтвердженням цього є також результати термодинамічних розрахунків та структурного вивчення розплавів, наведених вище. Відповідність експериментальних розрахункових залежностей підтверджує правильність обраної моделі йонного складу розплаву.

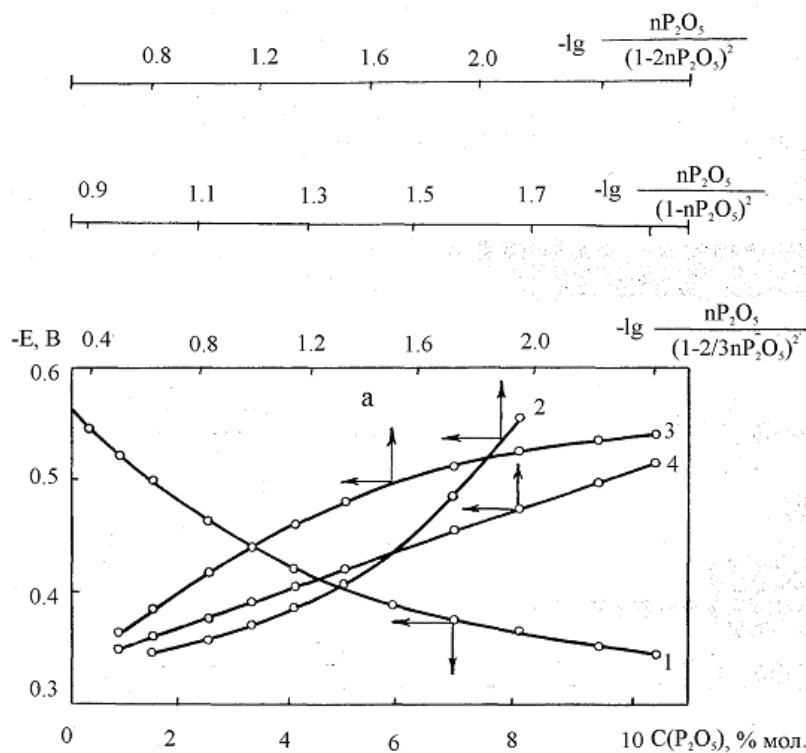


Рисунок 1 – Залежність потенціалу платино-кисневого електрода від концентрації P_2O_5 (1), та її аналіз у логарифмічних координатах за рівняннями (13) – (2), (14) – (3), (15) – (4) у розплаві натрій вольфрамату. $T = 1173$ К

Рівновазі $2WO_4^{2-} \leftrightarrow W_2O_7^{2-} + O^{2-}$ відповідає константа рівноваги (K):

$$K = \frac{[WO_4^{2-}]^2}{[W_2O_7^{2-}] \cdot [O^{2-}]} \quad (16)$$

Її значення визначали спільним розв’язанням рівняння (15), узятого для двох значень потенціалу кисневого електрода для стехіометричного натрій вольфрамату і розплаву $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 1 \text{ мол. \% P}_2\text{O}_5$. Розв’язання цієї системи рівнянь призводить до значень $K=10^{10.22}$, $n=10^{-5.2.1}$, $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2}^* = -1,048 \text{ В}$, що узгоджується з розрахунками для розплавів $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3 (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$, наведеними в [15].

У разі використання NaPO_3 як акцептора оксигенових іонів з іонного балансу за вольфрамом, після відповідних математичних перетворень, отримаємо кінцеві рівняння залежності потенціалу кисневого електрода від концентрації натрій метафосфату:

$$E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} = E^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{Kn\text{PO}_3^-}{(1-2n\text{PO}_3^-)^2} = E^{**} + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{n\text{PO}_3^-}{(1-2n\text{PO}_3^-)^2}, \quad (17)$$

$$E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} = E^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{2Kn\text{PO}_3^-}{(1-4n\text{PO}_3^-)^2} = E^{**} + \frac{0,069}{2F} \lg \frac{n\text{PO}_3^-}{(1-4n\text{PO}_3^-)^2} \quad (18)$$

У разі перебігу реакцій (10) і (11) відповідно.

Згідно з (17) і (18) передлогарифмічні коефіцієнти залежностей

$$E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} - \lg \frac{n\text{PO}_3^-}{(1-2n\text{PO}_3^-)^2} \quad \text{і} \quad E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} - \lg \frac{n\text{PO}_3^-}{(1-4n\text{PO}_3^-)^2}$$

повинні становити за 1173 К 0,116 і 0,035 В відповідно. З експериментальних даних залежності $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2}^* - C(\text{NaPO}_3)$ виявлено, що в досліджуваному діапазоні концентрацій NaPO_3 значення передлогарифмічного коефіцієнта виразу (17) становить 0.111–0.117 В, а виразу (18) – не вкладаються на пряму лінію (рис. 2). Отже, у цьому діапазоні концентрацій NaPO_3 можлива реакція (10). Підтвердженням цього є результати наших термодинамічних розрахунків і структурного вивчення розплавів, наведені вище. Відповідність експериментальних залежностей розрахунковим підтверджує правильність обраної моделі йонного складу розплаву.

Значення константи для рівноваги (16) визначали спільним розв’язанням рівняння (17), узятого для двох значень потенціалу кисневого електрода для стехіометричного натрій вольфрамату і розплаву $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 1 \text{ мол. \% NaPO}_3$. Розв’язання цієї системи рівнянь призводить до значень $K=10^{9.7}$, $n=10^{-4.85}$, $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2}^* = -1,057 \text{ В}$, що узгоджується з розрахунками для розплавів $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3 (\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$, виконаними нами раніше [15] та $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{P}_2\text{O}_5$, виконаними вище.

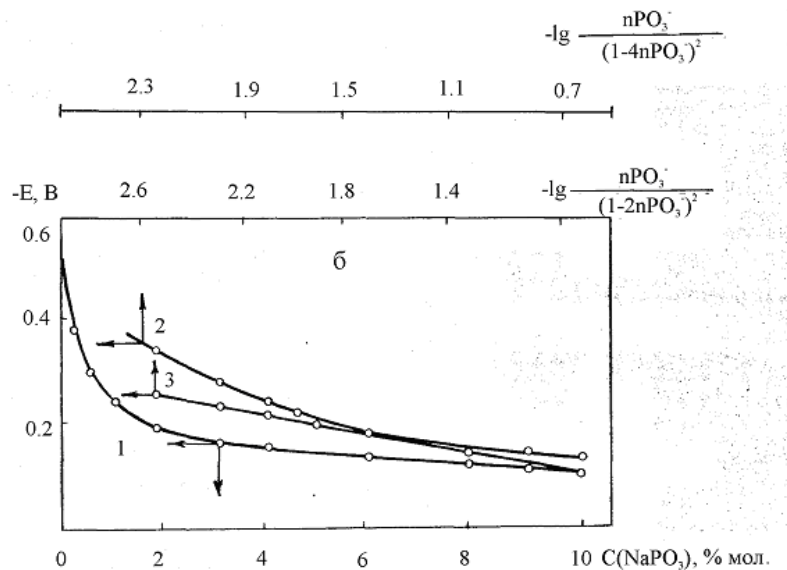


Рисунок 2 – Залежність потенціалу платино-кисневого електрода від концентрації NaPO_3 (1) та її аналіз у логарифмічних координатах за рівняннями (17) – (3), (18) – (2) у розплаві натрій вольфрамату. $T = 1173 \text{ К}$

У разі акцептора кисневих іонів у вигляді $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ з іонного балансу за вольфрамом після відповідних математичних перетворень [15] отримаємо кінцеве рівняння залежності потенціалу кисневого електрода від концентрації натрій метафосфату:

$$E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} = E^* + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{K n \text{P}_2\text{O}_7^{4-}}{(1 - 2n \text{P}_2\text{O}_7^{4-})^2} = E^{**} + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{n \text{P}_2\text{O}_7^{4-}}{(1 - 2n \text{P}_2\text{O}_7^{4-})^2} \quad (19)$$

у разі перебігу реакції (12). Згідно з (19) передлогарифмічний коефіцієнт залежності $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2} - \lg \frac{n \text{P}_2\text{O}_7^{4-}}{(1 - 2n \text{P}_2\text{O}_7^{4-})^2}$ повинен становити 0,116 В при 1173 К. При обробці експериментальних даних виявлено, що в досліджуваному діапазоні концентрацій $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ передлогарифмічний коефіцієнт залежності (19) становить 0,114 – 0,117 В (рис. 3). Це свідчить про можливість перебігу реакції (12), у цьому діапазоні концентрацій $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Підтвердженням цього є результати термодинамічних розрахунків і структурного вивчення розплавів, наведені вище. Відповідність експериментальних залежностей розрахунковим підтверджує правильність обраної моделі йонного складу розплаву.

Значення константи для рівноваги (16) визначали спільним розв'язанням рівняння (19), взятого для двох значень потенціалу кисневого електрода в стехіометричному натрій вольфраматі і розплаві $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 1$ мол. % $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Розв'язання цієї системи рівнянь призводить до значень $K=10^{9,6}$, $n=10^{-4,8}$, $E_{\text{O}^{2-}/\text{O}_2}^* = -1,059$ В, що узгоджується з результатами розрахунків для розплавів $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), наведеними в [15] та $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{P}_2\text{O}_5$ (NaPO_3), наведеними вище.

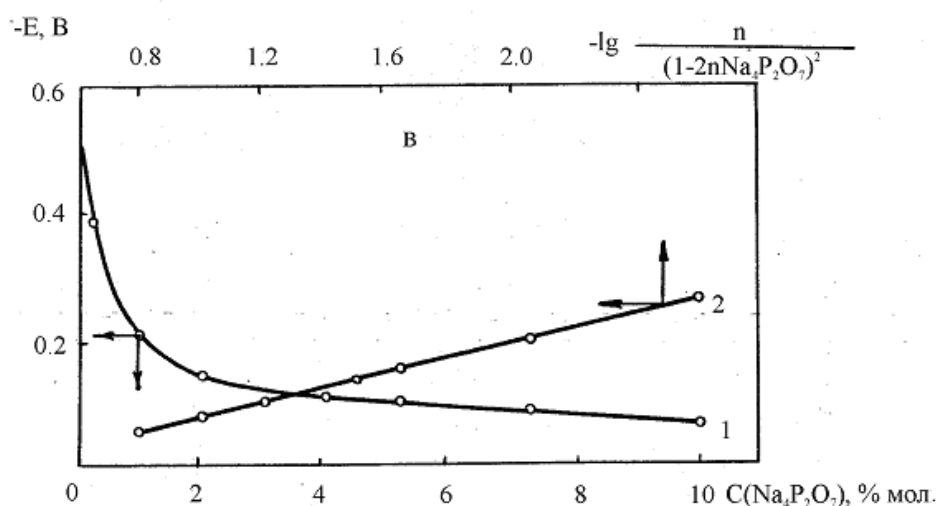


Рисунок 3 – Залежність потенціалу платино-кисневого електрода від концентрації $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (1) та її аналіз у логарифмічних координатах за рівняннями (19) – (2) в розплаві натрій вольфрамату. $T = 1173$ К

Висновки. В роботі наведено результати вивчення кислотно-основних взаємодій у вольфраматних розплавах, що містять оксигенові фосфоровмісні сполуки за рівноважних умов, а саме потенціометричного вивчення платино-кисневих електродів. Проведений аналіз залежностей потенціалів платино-кисневого електрода від концентрацій фосфоровмісних сполук підтверджує можливість застосування моделей йонного складу розплавів з утворенням полівольфраматних іонів. Підтвердженням цього також є результати термодинамічних розрахунків та ІЧ-спектроскопії охолоджених плавів. Відповідність експериментальних залежностей розрахунковим підтверджують правильність запропонованих моделей йонного складу розплаву.

Бібліографічний перелік

1. Rieck G.D. Tungsten and its compounds. Elsevier, 2013. 148 p. ISBN 9781483226118.
2. Brown T., Pitfield P. Chapter 16: Tungsten. In: Critical Metals Handbook. Wiley Online Library, 2014. P. 385-413. ISBN 978-0-470-67171-9.

3. Червоний І.Ф., Верховлюк А.М., Пітак І.В., Іващенко О.В. *Металургія рідкісних металів : монографія*. Düsseldorf: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.KG., 2020. 156 с. ISBN 978-620-3-19882-9.
4. Martin P.M. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Science, Applications, and Technology. William Andrew, 2000. 936 p. ISBN 978-0-8155-2031-3.
5. Sadoway D.R. The electrochemical processing of refractory metals. *JOM*, 1991. V. 43. P. 15-19. <https://doi.org/10.1007/BF03220614>.
6. Zoski S.G. *Handbook of electrochemistry*. Elsevier Science, 2006. 934 p. ISBN 978-0-444-51958-0.
7. Evans J.W. Metal production: electrometallurgy. In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. K.H.J. Buschow et al., Eds. Elsevier, 2003. P. 1-12. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01888-X>.
8. Малишев В.В. *Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в іонних розплавах : монографія*. Київ : Університет "Україна", 2004. 326 с. ISBN: 966-7979-52-0.
9. Малишев В.В., Габ А.І., Урсуляк Л.В. та ін. Електроосадження різних типів структур катодних осадів при отриманні вольфраму з іонних розплавів *Металургія*. Запоріжжя : ЗДІА, 2010. Вип. 21. С. 49-65.
10. Малишев В.В. Електроосадження різних типів катодних осадів вольфраму з іонних розплавів. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, 2011. Т. 47, № 3. С. 68-76.
11. Onischenko V.A., Soloviev V.V., Chernenko L.A. et al. Acidic-basic interactions in tungstate melts based on tungsten electroplating out of them *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2014. V. 45, No. 11. P. 1030-1038.
12. 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-oxide and oxide melts. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2015. V. 46. No. 1. P. 5-9.
13. Cherginets V.L. Oxo-acidity in ionic melts. *Russian Chemical Reviews*, 1997. V. 66, No. 7. P. 597-612.
14. Cherginets V.L. Oxoacidity: Reactions of Oxo-compounds in Ionic Solvents. Elsevier Science, 2005. 352 p.
15. Габ А.І. Вивчення кислотно-основних властивостей боровмісних вольфраматних розплавів за рівноважних умов / А.І. Габ, В.В. Малишев, Д.Б. Шахнін, Т.М. Нестеренко, Р.М. Воляр, П.С. Зенковський. *Металургія*, 2023. Вип. 1. С. 29-37.
16. M.W. Chase Jr., Ed. NIST-JANAF Thermochemical Tables. *Anal. Chem*, 1999. Vol. 71, Iss. 5. Art. 218A
17. Razjnevich K. *Handbook of Thermodynamic Tables*. Second and Revised Edition. Begell House, Inc., New York, 1995. 247 p.
18. Воловик Л.С., Ковалевська Є.І., Манк В.В. та ін. *Фізична хімія*. Київ: Фірма «ІНКОС», 2007. 496 с.
19. Волков А.І., Жарський І.М. *Довідник з фізичної хімії*. Таблиці термічних констант речовин. Київ : Академія, 2016. 400 с.

References

1. Rieck G.D. *Tungsten and its compounds*. Elsevier, 2013. 148 p. ISBN 9781483226118.
2. Brown T., Pitfield P. Chapter 16: Tungsten. In: *Critical Metals Handbook*. Wiley Online Library, 2014. P. 385-413. ISBN 978-0-470-67171-9.
3. Chervyn I.F., Verkhovlyuk A.M., Pitak I.V., Ivashchenko O.V. *Metallurgy of rare metals: monograph*. Düsseldorf: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co.KG., 2020. 156 с. ISBN 978-620-3-19882-9.
4. Martin P.M. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. Science, Applications, and Technology. William Andrew, 2000. 936 p. ISBN 978-0-8155-2031-3.
5. Sadoway D.R. The electrochemical processing of refractory metals. *JOM*, 1991. V. 43. P. 15-19. <https://doi.org/10.1007/BF03220614>.
6. Zoski S.G. *Handbook of electrochemistry*. Elsevier Science, 2006. 934 p. ISBN 978-0-444-51958-0.
7. Evans J.W. Metal production: electrometallurgy. In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. K.H.J. Buschow et al., Eds. Elsevier, 2003. P. 1-12. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01888-X>.
8. Malyshev V.V. *High-temperature electrochemistry and electrodeposition of IV-VIA group metals and their compounds in ionic melts : monograph*. Kyiv : "Ukraine" University, 2004. 326 p. ISBN: 966-7979-52-0.

9. Malyshev V.V., Gab A.I., Ursulyak L.V. etc. Electrodeposition of various types of cathodic deposit structures in the production of tungsten from ionic melts *Metallurgy*, 2010. Issue 21. P. 49-65.
10. Malyshev V.V. Electrodeposition of various types of tungsten cathodic deposits from ionic melts. *Physico-chemical mechanics of materials*, 2011. Vol. 47, No. 3. P. 68-76.
11. Onischenko V.A., Soloviev V.V., Chernenko L.A. et al. Acidic-basic interactions in tungstate melts based on tungsten electroplating out of them *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 2014. V. 45, No. 11. P. 1030-1038.
12. 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*, 2015. V. 46. No. 1. P. 5-9.
13. Cherginets V.L. Oxo-acidity in ionic melts. *Russian Chemical Reviews*, 1997. V. 66, No. 7. P. 597-612.
14. Cherginets V.L. Oxoacidity: Reactions of Oxo-compounds in Ionic Solvents. Elsevier Science, 2005. 352 p.
15. Gab A.I. Study of acid-base properties of boron-containing tungstate melts under equilibrium conditions / A.I. Gab, V.V. Malyshev, D.B. Shahnin, T.M. Nesterenko, R.M. Volyar, P.E. Zenkovsky. *Metallurgy*, 2023. Vol. 1. P. 29-37.
16. M.W. Chase Jr., Ed. NIST-JANAF Thermochemical Tables. Anal. Chem, 1999. Vol. 71, Iss. 5. Art. 218A
17. Razjnevich K. Handbook of Thermodynamic Tables. Second and Revised Edition. Begell House, Inc., New York, 1995. 247 p.
18. Volovik L.S., Kovalevska E.I., Mank V.V. etc. Physical chemistry. Kyiv: INKOS Company, 2007. 496 p.
19. Volkov A.I., Zharskyi I.M. Handbook of physical chemistry. Tables of thermal constants of substances. Kyiv: Academy, 2016. 400 p.

Malyshev Viktor, professor, doctor of chemical sciences, International european university, Kyiv. ORCID 0000-0003-2756-3236

Shakhnin Dmytro, associate professor, candidate of chemical sciences, associate professor, International european university, Kyiv. ORCID 0000-0001-9657-8621

Gab Angelina, associate professor, candidate of chemical sciences, associate professor, International european university, Kyiv. ORCID 0000-0003-3162-7159

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

The ionic composition of tungstate melts determines both the nature of electrode processes and equilibria, as well as the composition of cathode products. The activity of oxygen ions in the tungstate melt was studied by measuring the EMF of electrochemical cells with oxygen electrodes. A diaphragm-type platinum-oxygen electrode was used as a reference electrode. The indicator platinum electrode was immersed in the investigated melt. Potentiometric studies proved that P_2O_5 , $NaPO_3$, $Na_4P_2O_7$ compounds are acceptors of oxygen ions, and Na_3PO_4 is a donor. The character of experimental dependences of the platinum-oxygen electrode on the concentration of oxygen-containing phosphorus compounds can be justified using the theory of conjugated acids-bases. Studies have shown that, when P_2O_5 , $NaPO_3$, $Na_4P_2O_7$ are added to the tungstate melt, $W_2O_7^{2-}$ anions are formed which is confirmed by structural methods of study of frozen melts. The agreement of the experimental and calculated dependences confirms the correctness of the proposed models of the ionic composition of melts. The possibility to control the acid-base properties of these melts is important from the point of view of tungsten electrodeposition and high-temperature electrochemical synthesis of tungsten carbides, borides, and silicides. Information on the structure of tungstate melts with oxygen-containing compounds of phosphorus makes it possible, depending on the conditions of electrolysis, to obtain purposefully tungsten deposits in the form of powders or coatings.

Key words: acid-base properties, tungstate melts, oxygen electrode, oxygen-containing phosphorus compounds, melt structure.

Стаття надійшла до редакції 09.10.2023 р.

УДК 536:54.143:541.135

DOI <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-2-02>

Малишев Віктор Володимирович, професор, доктор технічних наук, 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

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

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

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

ОБҐРУНТУВАННЯ ЗАСТОСУВАННЯ КИСНЕВОГО ЕЛЕКТРОДА ПОРІВНЯННЯ З β - Al_2O_3 МЕМБРАНОЮ У ВОЛЬФРАМАТНО-МОЛІБДАТНИХ РОЗПЛАВАХ

Сформульовано чотири умови застосування електродної системи в якості електрода порівняння: відповідність електродної системи виду вимірювань; інертність матеріалів електродної системи; стабільність та відтворюваність значень потенціалів; оборотність електродної системи. Враховуючи фізико-хімічні властивості вольфраматно-молібдатних систем у якості електролітів електродів порівняння, обрані розплави на основі натрій вольфрамату і хлоридні вольфрамато- (молібдато-) вмісні розплави. В якості мембрани електрода порівняння використано матеріал на основі β - Al_2O_3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$). Доведено стійкість цього матеріалу як у кислих, так і в основних розплавах. Експериментально визначено температурні межі застосування цього матеріалу як мембрани: 723-1073 K.

Зроблено припущення, що потенціал платино-кисневого електрода з мембраною на основі β - Al_2O_3 визначається парціальним тиском кисню в атмосфері всередині мембранної трубки. Розраховано значення дифузійних потенціалів на пористій діафрагмі. Вони не перевищують $3 \cdot 10^{-3}$ В. Дифузійні потенціали досягають стаціонарного значення протягом декількох хвилин. Потенціал кисневого електрода відносно електрода порівняння визначатиметься відношенням активностей іонів O^{2-} в досліджуваному розплаві та в розплаві електрода порівняння.

Для перевірки оборотності запропонованої системи проведено вивчення електрохімічної рівноваги на платинових електродах та їх мікрополяризаційні дослідження. Відсутність гістерезису на мікрополяризаційних кривих доводить оборотність запропонованої електродної системи. Експериментально доведено стабільність та відтворюваність значень потенціалів.

Використання кисневого електрода порівняння з β - Al_2O_3 мембраною в розплавах, що містять сполуки карбону, бору, силіцію, молібдену та вольфраму, дозволить більш обґрунтовано вирішити питання керування та суміщення потенціалів процесів електровідновлення цих сполук. Останнє дасть змогу практично реалізувати технологію високотемпературного електрохімічного синтезу карбідів, боридів та силіцидів молібдену та вольфраму в розплавах солей.

Ключові слова: електрод порівняння, розплави солей, йони кисню, β - Al_2O_3 мембрана, потенціал електрода.

Вступ. Проблема створення надійного і зручного індикаторного електрода для визначення активності оксигенових іонів досі не вирішена. Його необхідність для вивчення термодинамічних та електрохімічних властивостей оксигеновмісних сполук не викликає сумнівів. У оксигеновмісних розплавах в якості електродів порівняння

застосовують кисневі електроди різної конструкції. Проте лише мембранні електроди дають змогу отримувати достовірну інформацію про активність іонів кисню в досліджуваних розплавах. Зазвичай як мембрану використовують твердий електроліт – ZrO_2 , стабілізований різними добавками і придатний до переходу через нього іонів кисню. Однак, застосування мембранних електродів у різних розплавах найчастіше приймалося апріорно, без урахування умов застосування електродної системи в якості електроду порівняння [1–3].

Літературний огляд робіт [4–6], присвячених кислотно-основним властивостям оксигеновмісних розплавлених електролітів, дозволив нам сформулювати чотири такі умови. На нашу думку, за значущістю вони розташовуються в наступному порядку:

- 1) відповідність електродної системи виду вимірювань;
- 2) інертність матеріалів електродної системи;
- 3) стабільність та відтворюваність значень потенціалів;
- 4) оборотність електродної системи.

Результати та їх обговорення. Для виконання першої умови необхідно врахувати такі фізико-хімічні властивості вольфраматно-молібдатних систем. Розплавлені системи, що вивчаються, є термічно стійкими, мають високі значення густини (Na_2WO_4 – (3,61–3,85) г/см³; Na_2MoO_4 – (2,57–2,81) г/см³), електропровідності (0,84 Ом/см для розплаву Na_2WO_4 і 0,71 Ом/см для розплаву Na_2MoO_4 при температурі 1000 К) та досить високі значення потенціалів розкладання (1,53 В для розплаву Na_2WO_4 та 1,39 В для розплаву Na_2MoO_4 при температурі 1000 К). Вони характеризуються також невисокими значеннями температури плавлення (971 К для Na_2WO_4 і 960 К для Na_2MoO_4) та в'язкості (8,36 мН·с/м² для розплаву Na_2WO_4 і 5,35 мН·с/м² для розплаву Na_2MoO_4 при температурі 1000 К) [7,8].

Враховуючи ці особливості, в якості електролітів електродів порівняння нами обрані розплави на основі натрій вольфрамату і хлоридні вольфрамато- (молібдато-) вмісні розплави певного складу.

Як мембрану у вольфраматно-молібдатних розплавах, що містять іони натрію, ми вперше використали матеріал на основі $\beta-Al_2O_3$ ($Na_2O \cdot 11 Al_2O_3$). Він є твердим електролітом, що має провідність за йонами натрію. На відміну від скляних і кварцово-глиноземних матеріалів, стійких лише в кислих розплавах, та бор нітриду, оксидів магнію і цирконію, стійких лише в основних розплавах, запропонований матеріал є інертним в обох типах розплавів [9, 10]. Це доведено нами експериментально у всіх оксидних і оксигалогенідних розплавах, що містять метали VI-A групи. Лише у фторовмісних розплавах матеріал на основі $\beta-Al_2O_3$ починає втрачати стійкість до корозії, і для його захисту його від корозії ми додатково використовували безпористі графітові матеріали марки МПГ-7 [8].

Експериментально також ми визначили температурні межі застосування цього матеріалу як мембрани. За температур $T < 723$ К опір матеріалу значно зростає ($R > 10^{-14}$ Ом⁻¹·см⁻¹) і електродна реакція стає необоротною. За температур $T > 1373$ К значно зростає частка електронної провідності матеріалу, а також починається випаровування оксидів платини (при використанні цього металу в якості матеріалу електрода).

Зважаючи на сказане вище, можна припустити, що потенціал платино-кисневого електрода з мембраною на основі $\beta-Al_2O_3$ визначатиметься парціальним тиском кисню в атмосфері всередині мембранної трубки. У разі повітряної атмосфери він залежатиме від активності іонів кисню у розплавах Na_2WO_4 - WO_3 і KCl - $NaCl$ - Na_2WO_4 .

Якщо один з електродів електрохімічної комірки



напівзанурений у розплав незмінного складу ($no = const$) з відомою активністю оксигенових іонів, вираз для потенціалу кисневого електрода, що встановився, можна записати наступним чином:

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{P_{O_2}^{1/2}}{[O^{2-}]}, \quad (2)$$

де E – електродний потенціал кисневого електрода; E^0 – стандартний електродний потенціал кисневого електрода; $P_{O_2}^{1/2}$ – парціальний тиск кисню над розплавом;

$[O^{2-}]$ – концентрація іонів кисню в розплаві; R – універсальна газова стала; T – температура розплаву; F – стала Фарадея.

Якщо проводити дослідження в атмосфері повітря при постійному парціальному тиску кисню над розплавом ($P_{O_2} = 21,3$ кПа), то рівняння (2) набуде вигляду

$$E = E^0 + \frac{2,3RT}{2F} \lg [O^{2-}]^{-1}. \quad (3)$$

Різниця потенціалів між платино-кисневими електродами відповідає виразу:

$$E = E_a + E_d, \quad (4)$$

де E_a – різниця потенціалів, зумовлена різною активністю іонів O^{2-} :

$$E_a = \frac{RT}{2F} \ln (a_{O^{2-}} / a_{O^{2-}}^0); \quad (5)$$

$a_{O^{2-}}$ і $a_{O^{2-}}^0$ – активності іонів кисню в розплавах двох різних складів; E_d – дифузійний потенціал:

$$E_d = -\sum \int_{a^0}^a \frac{t_j RT}{z_j F} d \ln a_j, \quad (6)$$

де t_j – числа переносу, a_j – активність j -ого сорту іонів; z_j – заряд j -ого сорту іонів.

Можна припустити, що через громіздкість комплексних угруповань, які існують у досліджуваних розплавах, у процесі перенесення струму основну роль повинні відігравати катіони лужного металу, тобто $t_{Me^+} \approx 1$. Перенесення струму електронами при такому розгляді, природно, не враховуємо. Таке припущення експериментально підтверджено роботами [11, 12], присвяченими вивченню електроміграції іонів у полівольфраматних розплавах.

З рівнянь (5) та (6) випливає, що

$$E = \frac{RT}{2F} \ln (a_{O^{2-}} / a_{O^{2-}}^0) + \frac{RT}{F} \ln (a_{O^{2-}} + a_{O^{2-}}^0). \quad (7)$$

Оскільки концентрації іонів лужного металу в розплавах мало відрізняються, а самі іони не зв'язані в міцні комплекси, то величина дифузійного потенціалу між досліджуваним розплавом і розплавом незмінного складу повинна бути мізерно мала.

На основі експериментальних даних у роботах [13, 14] розраховані значення дифузійних потенціалів на пористій діафрагмі, що відокремлює розведені розчини солей у розплавах NaCl або еквімолярної суміші NaCl-KCl від чистого розчинника. Показано, що для розбавлених хлоридів і фторидів багатьох металів (Pb, Cd, Zn, Ag, Hf, U, La, Mg) дифузійні потенціали не перевищують $3 \cdot 10^{-3}$ В, тобто знаходяться в межах точності вимірювання електрорушійної сили (ЕРС) відповідних гальванічних елементів. У дослідженнях [13, 14] також показано, що ці дифузійні потенціали в умовах роботи гальванічних елементів досягають стаціонарного значення за кілька хвилин. Причому зі збільшенням товщини діафрагми час досягнення стаціонарного потенціалу зростає.

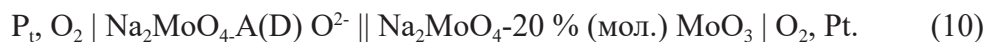
З урахуванням зазначеного вище, потенціал кисневого електрода в ланцюзі (1) відносно електрода порівняння визначатиметься відношенням активностей іонів O^{2-} в досліджуваному розплаві та в розплаві електрода порівняння

$$E_a = \frac{RT}{2F} \ln (a_{O^{2-}} / a_{O^{2-}}^0). \quad (8)$$

Оскільки активність кисневих іонів визначається рівновагою міжіонних реакцій типу $mMoO_4^{2-} \leftrightarrow Mo_mO_{3m+1}^{2-} + (m-1)O^{2-}$, які відбуваються у розплавлених оксидних системах, тому із залежності потенціалу кисневого електрода від співвідношення активностей іонів O^{2-} можна оцінити концентрації різних форм іонів у розплаві.

Як було показано вище, при невеликих концентраціях акцепторів оксигенових іонів вольфраматно-молібдатний розплав складається, в основному, з іонів Na^+ , MoO_4^{2-} , $Mo_2O_7^{2-}$ і O^{2-} . За високих концентрацій акцептора необхідно також враховувати наявність іонів $Mo_3O_{10}^{2-}$, $Mo_4O_{13}^{2-}$ та інших складніших угруповань.

Для перевірки оборотності запропонованої системи проведено вивчення електрохімічної рівноваги на платинових електродах та їх мікрополяризаційні дослідження. Вивчення реакцій електрохімічної рівноваги (кількісна перевірка оборотності) виконано шляхом вимірювання ЕРС наступних електрохімічних ланцюгів:



Вимірювання ЕРС ланцюга (10) було проведено за температури 1173 К. В якості донорів кисневих іонів використовували калій карбонат, калій гідроксид, натрій гідроксид. При побудові залежностей потенціалів платино-кисневого електрода від концентрації іонів O^{2-} вважали, що остання еквівалентна кількості доданого карбонату або лугу. Для подальших розрахунків параметрів рівноваг необхідно знати залежність ЕРС ланцюгів (9) та (10) від рівноважного значення молярності оксид-іону. В результаті експериментів з градування в електродній системі добавками калій гідроксиду, натрій гідроксиду та калій карбонату отримані набори даних для побудови градувальної залежності $E - p\text{O}$. Градувальну залежність отримували у вигляді:

$$E = E_0 + kp\text{O}. \quad (11)$$

Обробку потенціометричних даних проводили в такий спосіб. Спочатку розраховували початкову молярність O^{2-} , відповідну наважці титранту, за формулами:

$$m_{\text{O}^{2-}}^0 = \frac{1000 \cdot W_{\text{МОН}}}{2 \cdot M_{\text{МОН}} \cdot W_{\text{розпл}}}, \quad (12)$$

$$m_{\text{O}^{2-}}^0 = \frac{1000 \cdot W_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{2 \cdot M_{\text{K}_2\text{CO}_3} \cdot W_{\text{розпл}}}, \quad (13)$$

де m – молярність компонента, моль/кг; W – наважка речовини, г; M – молярна маса титранту, г/моль.

Після цього розраховували $p\text{O}$ та рівноважне значення молярності оксид-іону в досліджуваному розплаві:

$$p\text{O} = \frac{E - E^0}{R}, \quad (14)$$

$$m_{\text{O}_2} = 10 - \frac{E - E^0}{R}. \quad (15)$$

Отримані розрахункові дані дали змогу визначити молярність витраченого оксид-іона (еквівалентну кількості основи або оксиду, що утворився), $m_{\text{O}^{2-}}^0 - 10^{-p\text{O}}$.

Залежність потенціалу платино-кисневого електрода від концентрації іонів оксигену у випадку різних донорів оксигенових іонів для обох видів розплавів наведено на рис. 1, з якого видно, що залежності зміщені одна відносно одної на певне значення потенціалу за однакової концентрації донорів оксигенових іонів.

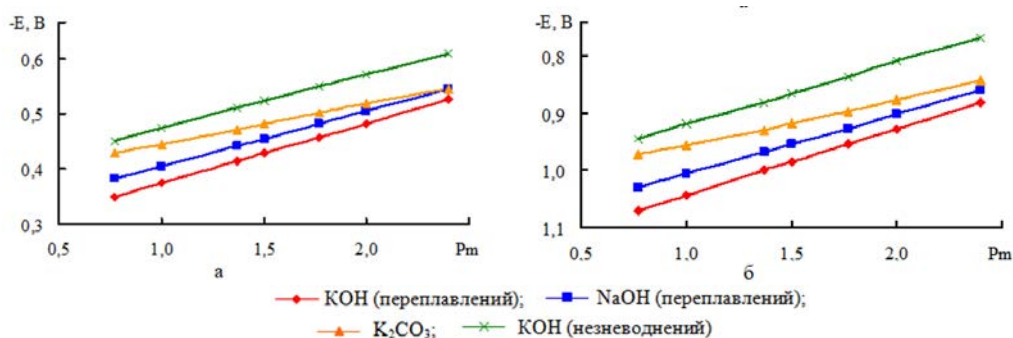


Рисунок 1 – Залежність потенціалу платино-кисневого електрода з $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ мембраною від концентрації йонів оксигену у розплавах KCl-NaCl (а) та Na_2WO_4 (б) за температури 1173 К

Це пояснюється різною донорною здатністю застосовуваних речовин (зсув залежностей для переплавлених калій гідроксиду і натрій гідроксиду, калій карбонату). Одночасно настільки велика різниця потенціалів платино-кисневого електрода при однакових вмістах лугу (залежності для переплавленого і незневодненого калій гідроксиду), очевидно, демонструє роль води в донорно-акцепторних переходах іона кисню. Очевидно, що вода в досліджуваних системах виявляє амфотерні властивості. Акцепторною здатністю води щодо іона кисню можна пояснити той факт, що залежність для калій карбонату розташовується нижче, ніж залежність для незневодненого лугу. Слід також зазначити їх зближення при зменшенні концентрації донора. При цьому створюються сприятливі умови для дисоціації карбонату та гідроксиду, а також повного видалення вуглекислоти та води з розплаву. Теоретичні значення передлогарифмічних коефіцієнтів у рівнянні Нернста (2) повинні становити 106 мВ для ланцюга (9) та 116 мВ для ланцюга (10). Експериментальні значення для ланцюга (9) становлять 104–120 мВ у разі донора оксигенових іонів у вигляді безводних NaOH і KOH, 75–90 мВ у разі використання K_2CO_3 і 95–108 мВ в разі водного KOH. Експериментальні значення передлогарифмічних коефіцієнтів ланцюга (10) становлять 116–124 мВ у разі донора оксигенових іонів у вигляді безводних NaOH і KOH, 65–80 мВ у разі K_2CO_3 і 106–116 мВ у разі водного KOH. Збіг експериментальних значень з теоретичними дає змогу припустити, що визначальним процесом на платино-кисневому електроді за цих умов є рівновага між адсорбованим на поверхні платини киснем і оксигеновими іонами в розплаві.

При цьому вірним є припущення, що введений у розплав луг розкладається незворотно і концентрація кисневих іонів еквівалентна концентрації калій гідроксиду. Помітне зменшення експериментального нахилу залежності $E-IgC$ при застосуванні карбонат-іона як донора оксигенових іонів вказує на те, що кислотно-основна реакція розкладання карбонат-іона на CO_2 і O^{2-} зі збільшенням концентрації CO_3^{2-} відбувається повністю.

Додатковим доказом оборотності запропонованої електродної системи є мікрополяризаційні вимірювання платино-кисневого електрода (рис. 2).

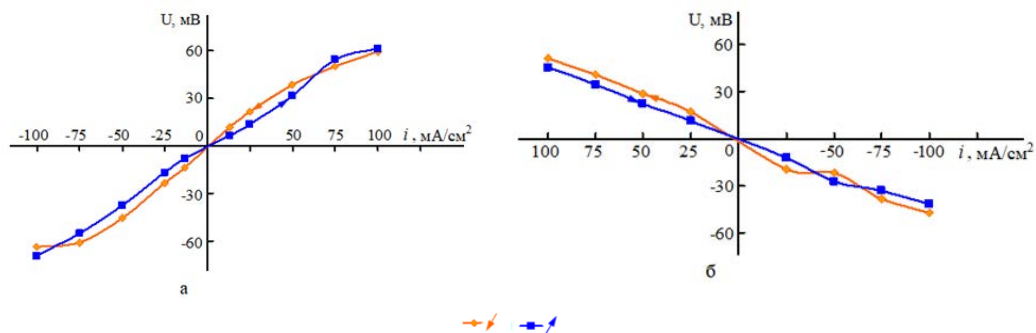


Рисунок 2 – Мікрополяризаційні вимірювання платино-кисневого електрода в розплавах KCl-NaCl-0,1 Na₂WO₄ (а) та Na₂WO₄-0,2 WO₃ (б)

Відсутність гістерезису підтверджує оборотність. Стабільність та відтворюваність значень потенціалів ми також довели експериментально. Надійність матеріалу на основі $\beta-Al_2O_3$ доведена також вимірюванням ЕРС систем:



Рівність нулю ЕРС цих систем при $n=n^0$ підтверджує ідентичність досліджуваного розплаву та розплаву електрода порівняння в цьому разі. Цим також підтверджується експериментальний факт, що значення дифузійних потенціалів на діафрагмі дуже малі і знаходяться у межах точності вимірювання ЕРС.

Таким чином, виконання всіх чотирьох умов застосування електродної системи в якості електрода порівняння дозволяє нам рекомендувати платино-кисневі електроди з мембраною на основі матеріалу $\beta-Al_2O_3$ для застосування у вольфраматно-молібдатних розплавах.

Висновки.

1. Показано, що відповідність електродної системи виду вимірювань; інертність матеріалів електродної системи; стабільність та відтворюваність значень потенціалів; оборотність електродної системи є чотирма умовами для застосування електродної системи в якості електроду порівняння.

2. Підбрано склади розплавів на основі натрій вольфрамату і хлоридно-вольфрамато- (молібдато-) вмісних розплавів у якості електролітів для кисневих електродів порівняння.

3. Теоретично та експериментально доведено можливість використання матеріалу на основі $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) в якості мембрани кисневих електродів порівняння в вольфрамато- (молібдато-) вмісних розплавах.

4. Показано, що дифузійні потенціали на пористій діафрагмі практично не впливають на точність результатів вимірювання ЕРС гальванічних елементів.

5. Вивчення електрохімічної рівноваги на платинових електродах та їх мікрополяризаційні вимірювання підтвердили оборотність запропонованої електродної системи.

Бібліографічний перелік

1. Inzelt G., Lewenstam A., Scholz F. Handbook of Reference Electrodes. Springer Berlin, Heidelberg, 2015. 356 p.

2. Bhatt A. I., Snook G. A. Reference Electrodes for Ionic Liquids and Molten Salts. *Handbook of Reference Electrodes* / edited by G. Inzelt, A. Lewenstam, F. Scholz. Springer Berlin, Heidelberg, 2013. P. 189–227. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-36188-3_7.

3. Stern K. H. Molten Salt Corrosion Thermodynamics. *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. ASM Handbook* / edited by S. D. Cramer, B. S. Covino, Jr. Eds. ASM International, 2003. V. 13A. P. 31–33. DOI: 10.31399/asm.hb.v13a.a0003581.

4. Acidic-basic Interactions in Tungstate Melts Based on Tungsten Electroplating out of them / V. A. Onischenko et al. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2014. V. 45. P. 1030–1038. DOI: <https://doi.org/10.1002/mawe.201400222>.

5. Cherginets V. L. Oxo-acidity in Ionic Melts. *Russian Chemical Reviews*. 1997. V. 66, Iss. 7. P. 597–612. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC1997v066n07ABEH000297>.

6. Cherginets V. Oxo-acidity: Reactions of Oxo-compounds in Ionic Solvents. Elsevier Science, 2005. 352 p.

7. Sohal M. S., Ebner M. A., Sabarwall P., Sharpe P. Engineering Database of Liquid Salt Thermophysical and Thermochemical Properties. Idaho National Laboratory, Idaho Falls, Idaho 83415 USA, 2010. 70 p.

8. Malyshev V. V. High-temperature electrochemistry and electrodeposition of IV-VIA group metals and their compounds in ionic melts: monograph. Kyiv: "Ukraine" University, 2004. 326 p.

9. Riedel R. Handbook of Ceramic Hard Materials. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000. 1089 p.

10. Somia S. Handbook of Advanced Ceramics. Materials, Applications, Processing and Properties. Academic Press, 2013. 585 p.

11. Daněk, V. Electrical Conductivity. *Physico-Chemical Analysis of Molten Electrolytes*. Elsevier Science, 2006. P. 327–357. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-044452116-3/50009-X>.

12. Tamaki S., Matsunaga S., Kusakabe M. Electrical Conductivity of Molten Salts and Ionic Conduction in Electrolyte Solutions. *Electromagnetic Field Radiation in Matter*. / edited by W. G. Fano, A. Razzitte, P. Larocca. IntechOpen, University of Buenos Aires, 2020. 152 p.

13. Kwon S. Y., Hill R. J., Jung I.-H. A model for multicomponent diffusion in oxide melts. *Calphad*. 2021. V. 72. 102246. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102246>.

14. Zhang Y. Diffusion in Minerals and Melts Theoretical Background. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2010. V. 72. P. 5–59. DOI: <https://doi.org/10.2138/rmg.2010.72.2>.

Malyshev Victor, professor, doctor of technical sciences, International european university. ORCID: 0000-0003-2756-3236

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

Shakhnin Dmytro, associate professor, candidate of chemical sciences, International european university. ORCID: 0000-0001-9657-8621

Gab Angelina, associate professor, candidate of chemical sciences, International european university. ORCID: 0000-0003-3162-7159

Volyn Roman, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia national university. ORCID: 0000-0002-7299-0053

JUSTIFICATION OF THE APPLICATION OF OXYGEN ELECTRODE COMPARISON WITH β - Al_2O_3 MEMBRANE IN TUNGSTEN-MOLYBDATE MELTS

Four conditions for using the electrode system as a reference electrode are formulated: compliance of the electrode system with the type of measurements; inertness of electrode system materials; stability and reproducibility of potential values; reversibility of the electrode system. Taking into account the physicochemical properties of tungstate-molybdate systems, melts based on sodium tungstate and chloride tungstate-(molybdate)-containing melts were selected as electrolytes for comparison electrodes. As a membrane of the reference electrode, a material based on β - Al_2O_3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$) was used. The stability of this material in both acidic and basic melts has been proven. The temperature limits for the use of this material as a membrane have been determined experimentally: 723-1073 K.

It is assumed that the potential of a platinum-oxygen electrode with a membrane on the base of β - Al_2O_3 is determined by the partial pressure of oxygen in the atmosphere inside the membrane tube. Calculated values of the diffusion potentials on the porous diaphragm. They do not exceed $3 \cdot 10^{-3}$ V. Diffusion potentials reach a stationary value within several minutes. The potential of the oxygen electrode relative to the reference electrode will be determined by the ratio of O^{2-} ion activities in the investigated melt and in the melt of the reference electrode.

To check the reversibility of the proposed system, the study of electrochemical equilibrium on platinum electrodes and their micropolarization studies were conducted. The absence of hysteresis on the micropolarization curves proves the reversibility of the proposed electrode system. The stability and reproducibility of potential values have been experimentally proven.

The use of a comparison oxygen electrode with a β - Al_2O_3 membrane in melts containing compounds of carbon, boron, silicon, molybdenum, and tungsten will allow for a more reasonable solution to the issue of controlling and combining the potentials of the electroreduction processes of these compounds. The latter will make it possible to practically implement the technology of high-temperature electrochemical synthesis of carbides, borides and silicides of molybdenum and tungsten in molten salts.

Key words: reference electrode, salt melts, oxygen ions, β - Al_2O_3 membrane, electrode potential

Стаття надійшла до редакції 19.10.2023 р.

Метеленко Наталя Георгіївна, професор, доктор економічних наук, Запорізький національний університет, ORCID 0000-0002-6757-3124

Клопов Іван Олександрович, професор, доктор економічних наук, Запорізький національний університет, ORCID 0000-0002-2199-2462

Плясов Сергій В'ячеславович, директор ПРАТ «Запоріжжкран», м. Запоріжжя, ORCID 0009-0007-3079-9684

Загородній Сергій Анатолійович, виконавчий директор філії ПРАТ «Конекрейнс Україна», м. Запоріжжя, ORCID 0009-0001-0848-7592

МЕТОДИ ТА МОДЕЛІ ОЦІНЮВАННЯ ЕКОНОМІЧНОЇ ЗАХИЩЕНОСТІ ПРОМИСЛОВОГО ПІДПРИЄМСТВА

У статті розглянуто методи та моделі оцінки економічної безпеки промислового підприємства. Метою дослідження є розробка методів та моделей управління економічною безпекою промислового підприємства в умовах нестабільного зовнішнього середовища. Процес оцінки економічної безпеки підприємства пропонується здійснювати в три етапи. Перший етап: формування набору моделей визначення економічної безпеки промислового підприємства на основі складу окремих компонентів економічної безпеки підприємства. Економічну безпеку промислового підприємства пропонується розглядати як систему чотирьох функціональних складових: фінансової, техніко-технологічної, кадрово-інтелектуальної та інформаційної. Модель оцінки фінансової безпеки підприємства враховує рівень фінансової складової економічної безпеки за групами показників ліквідності, надійності, фінансової стійкості та прибутковості. Кадрово-інтелектуальна складова безпеки підприємства враховує рівень освіти, кваліфікацію, професійні характеристики керівного та виробничого персоналу. Ефективність використання виробничих ресурсів і фондів промислового підприємства є основою для визначення рівня техніко-технологічної безпеки підприємства. Розраховано рівень інформаційної безпеки підприємства в розрізі напрямів, етапів та основ інформаційної діяльності підприємства. На другому етапі проводиться діагностика загроз та моделювання їх впливу на економічну безпеку підприємства. Метод діагностики загроз базується на визначенні максимального розміру збитку від виникнення загроз у розрізі функціональних складових економічної безпеки підприємства. Третій етап – прогнозування економічної безпеки та захисту промислового підприємства. Прогнозування економічної безпеки підприємства дає основну вихідну інформацію для прийняття управлінських рішень у процесі планування режимів функціонування підприємства.

Ключові слова: економічна безпека підприємства, загрози, моделювання, захищеність, фінансова безпека, інформаційна безпека.

Вступ. В умовах сучасного динамічного економічного середовища промислові підприємства стикаються з різноманітними викликами та ризиками, що можуть суттєво впливати на їхню стійкість та ефективність. Одним із ключових аспектів, які визначають економічний успіх підприємства, є його економічна захищеність. Оцінка та забезпечення економічної стійкості стають пріоритетним завданням для підприємств у пошуку оптимальних стратегій управління.

Саме в цьому контексті стає актуальним вивчення методів та моделей оцінювання економічної захищеності промислових підприємств. Визначення найефективніших підходів до визначення рівня економічної стійкості є критично важливим завданням для розвитку підприємств у конкурентному бізнес-середовищі.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Різні аспекти забезпечення економічної захищеності та безпеки, удосконалення управління ними досліджено у працях багатьох вітчизняних і зарубіжних учених.

Окремі аспекти визначення змісту економічної безпеки, аналізу загроз та індикаторів економічної захищеності висвітлено в працях Барташевської Ю. М. [1], Волощук О. Л. [2], Зайченко К. С., Діми Н. І. [3], Огренич Ю. О., Дібрової В. О. [6], Ткаченко Т. П., Гречко А. В. [7].

Незважаючи на велику кількість проведених досліджень, деякі аспекти, пов'язані з створенням моделей комплексного оцінювання економічної стійкості підприємства, не отримали достатнього висвітлення у наукових працях. Ці аспекти дозволяють враховувати вплив зовнішнього середовища на функціонування підприємства та розробляти комплекс оптимальних рішень для покращення економічного стану підприємства.

Формулювання мети. Метою дослідження є розробка методів і моделей управління економічною захищеністю промислового підприємства в умовах нестабільного зовнішнього середовища.

Комплексний характер економічної захищеності підприємства, взаємозумовленість внутрішніх і зовнішніх загроз визначають необхідність використання системного підходу до моделювання процесів управління економічною захищеністю підприємства.

Поняття економічної захищеності є комплексним та охоплює практично всі функціональні сфери діяльності підприємства, у ході оцінювання економічної захищеності ряд положень оцінювання перебуває в певному зв'язку з окремими видами діяльності підприємства та зумовлюється функціональною доцільністю.

Моделювання системи забезпечення та управління економічною захищеністю промислового підприємства потребує використання економіко-математичних моделей, що описують залежність показників основних сфер діяльності саме великих промислових підприємств та досягнення таких основних функціональних цілей економічної захищеності, як:

- висока фінансова ефективність роботи підприємства, його фінансова стійкість і незалежність;
- технологічна незалежність підприємства й висока конкурентоспроможність його технологічного потенціалу;
- захист інформаційного середовища підприємства й комерційної таємниці, високий рівень інформаційного забезпечення роботи всіх його служб;
- високий рівень кваліфікації персоналу підприємства і його інтелектуального потенціалу.

На основі визначення та оцінювання особливостей функціонування промислових підприємств запропоновано розглядати економічну захищеність промислового підприємства як систему з чотирьох функціональних складових: фінансової, техніко-технологічної, кадрово-інтелектуальної та інформаційної.

У загальному вигляді визначення рівня економічної захищеності підприємства здійснюється таким чином:

$$P = P_F \omega_F + P_C \omega_C + P_T \omega_T + P_I \omega_I, \quad (1)$$

де P_F – оцінка фінансової захищеності підприємства; P_C – оцінка кадрово-інтелектуальної захищеності підприємства; P_T – оцінка техніко-технологічної захищеності підприємства; P_I – оцінка інформаційної захищеності підприємства; $\omega_F, \omega_C, \omega_T, \omega_I$ – відповідні вагові коефіцієнти складових економічної захищеності підприємства.

Процес оцінювання економічної захищеності підприємства проводиться такими етапами.

Етап 1. Формування комплексу моделей визначення економічної захищеності промислового підприємства на основі композиції окремих складових економічної безпеки підприємства.

Модель оцінювання фінансової захищеності підприємства враховує рівень фінансової складової економічної безпеки за групами показників ліквідності, надійності, фінансової стійкості, рентабельності:

$$P_F = \sum_{i=1}^{IF} \frac{\alpha_i}{F_*^i} \sum_{k=1}^{N_i} \eta_k^i f_k^i, \quad (2)$$

де IF – кількість складових оцінки фінансової захищеності підприємства; α_i – питома вага значущості i -ї складової фінансової захищеності підприємства; $F_*^i = \max_{t \in \Theta_F} F_t^i$ – макси-

мальне значення оцінки i -ї складової фінансової захищеності підприємства за період дослідження $t \in \Theta_F$; f_k^i, η_k^i – відповідно, значення та ваговий коефіцієнт k -го показника i -ї складової фінансової захищеності підприємства; N_i – кількість показників i -ї складової фінансової захищеності підприємства.

Кадрово-інтелектуальна складова захищеності підприємства враховує рівень освіти, кваліфікації, професійних характеристик управлінського й виробничого персоналу та обчислюється за моделлю:

$$P_C = \sum_{i=1}^{IC} \frac{\beta_i}{L_i \cdot \sum_{l=1}^{L_i} \max_k(D_{lk}^i)} \sum_{l=1}^{L_i} \sum_{k=1}^{M_i} D_{lk}^i, \quad (3)$$

де L_i – кількість працюючих відповідно до оцінки i -ї складової кадрово-інтелектуальної захищеності підприємства; β_i – питома вага значущості i -ї складової кадрово-інтелектуальної захищеності підприємства; M_i – кількість показників для оцінки кадрових характеристик i -ї складової кадрово-інтелектуальної захищеності підприємства; D_{lk}^i – бальна оцінка k -го рівня кадрової характеристики l i -ї складової кадрово-інтелектуальної захищеності підприємства.

Ефективність використання виробничих ресурсів та активів промислового підприємства покладено в основу визначення рівня техніко-технологічної захищеності підприємства:

$$P_T = \sum_{i=1}^{IT} \xi_i T_i, \quad (4)$$

де IT – кількість показників техніко-технологічної захищеності підприємства; ξ_i – ваговий коефіцієнт i -го показника техніко-технологічної захищеності підприємства; T_i – значення i -го показника техніко-технологічної захищеності підприємства.

Рівень інформаційної захищеності підприємства розраховується в розрізі напрямів, етапів та основ інформаційної діяльності підприємства:

$$P_I = \sum_{i=1}^{NE} \sigma^i \sum_{j=1}^{NJ} \sum_{k=1}^{NK_i} \gamma_{jk}^i z_{jk}^i, \quad (5)$$

де NE, NJ – відповідно, кількість напрямів та етапів інформаційної захищеності підприємства; NK_i – кількість основ для i -го напрямку інформаційної захищеності; σ^i – коефіцієнт значущості i -го напрямку; z_{jk}^i, γ_{jk}^i – відповідно, значення та ваговий коефіцієнт показника інформаційної захищеності підприємства для i -го напрямку j -го етапу k -ї основи інформаційної діяльності підприємства.

Для того, щоб мати змогу оцінювати та опрацьовувати показники P_F, P_C, P_T, P_I та вихідну змінну P , сформовано єдину шкалу із семи якісних термів $\{Ч, П, Ж, З, Б, С, Ф\}$, кожному з яких відповідає певний інтервал кількісної оцінки сукупного рівня економічної захищеності.

Етап 2. Діагностика загроз та моделювання їхнього впливу на економічну захищеність підприємства.

Класифікація загроз за причинами виникнення та сферами управління впливом дає менеджменту підприємства змогу своєчасно й оперативно реагувати на вплив дестабілізуючих чинників, формуючи комплекс управлінських рішень, спрямований на підвищення економічної безпеки підприємства.

В основу методу діагностики загроз покладено визначення максимальної суми відведеного збитку від настання загроз у розрізі функціональних складових економічної захищеності підприємства у вигляді розв'язку такої оптимізаційної задачі:

$$Z = \sum_{i=1}^{IS} \varepsilon_i \tau_i \sum_{k=1}^{K_i} \mu_{ik} \theta_{ik} \lambda_{ik} \rightarrow \max; \quad (6)$$

$$V(\lambda_{ik}) \leq V_{dop}, \quad i = \overline{1, IS}; \quad k = \overline{1, K_i}, \quad \tau_i \in [0, 1], \quad \sum_{i=1}^{IS} \varepsilon_i = 1, \quad (7)$$

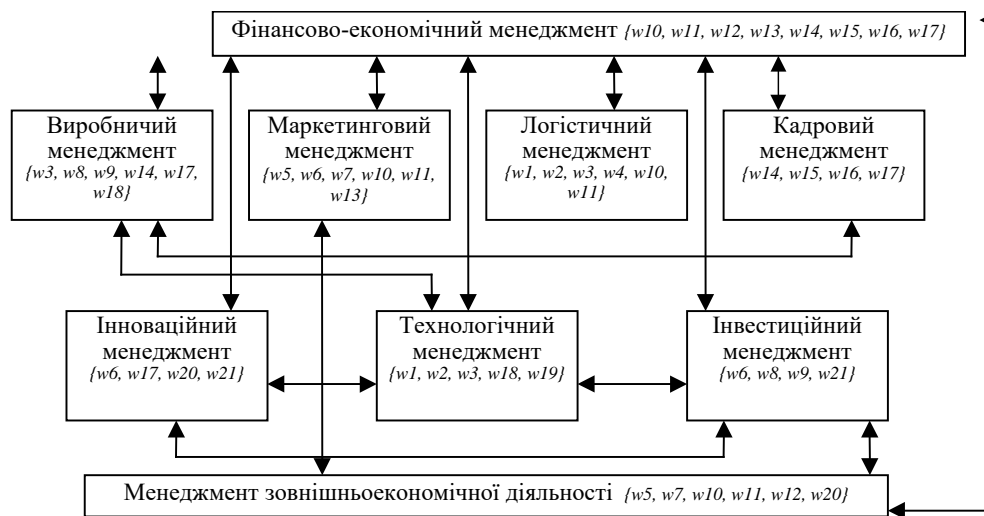
де ε_i – питома вага впливу загроз за i -ю функціональною складовою на рівень економічної захищеності підприємства; τ_i – коефіцієнт, що враховує схильність ОПР до оцінки значущості загроз i -ї складової ЕЗ; μ_{ik} – частота настання k -ї загрози i -ї складової економічної захищеності підприємства; θ_{ik} – ступінь збитку від настання k -ї загрози

i -го рівня економічної захищеності підприємства; λ_{ik} – рівень відведення k -ї загрози i -го рівня економічної захищеності підприємства; $V(\lambda_{ik})$ – витрати на реалізацію відведення k -ї загрози i -го рівня економічної захищеності підприємства; V_{dop} – допустимий обсяг витрат на забезпечення економічної захищеності підприємства.

Реалізація методу діагностики загроз відповідно до вирішення зазначеної оптимізаційної задачі полягає в оптимальному обґрунтуванні кількісних і якісних вимог до організації системи економічної захищеності підприємства та передбачає такі етапи, як:

- збір та обробка експертної інформації про характеристики загроз та їх усунення: частота настання, ступінь збитку, рівень відведення окремо для кожної загрози;
- оцінювання вартості організації системи економічної захищеності підприємства для конкретного варіанта її реалізації з урахування допустимого обсягу витрат;
- розробка алгоритму вибору раціонального варіанта побудови системи економічної захищеності підприємства.

Встановлено, що для ефективної реакції на загрози, що виникають, доцільно провести декомпозицію причин їх виникнення за ознакою управління впливом (рис. 1).



$w1$ – нестабільність забезпечення сировиною; $w2$ – темп зростання ціни на сировину перевищує ціну на готову продукцію; $w3$ – низька якість сировини; $w4$ – зростання цін на енергоносії; $w5$ – збільшення залишків нереалізованої продукції; $w6$ – загострення конкуренції на внутрішньому ринку; $w7$ – загострення конкуренції на зовнішньому ринку; $w8$ – зниження темпу розвитку НТП; $w9$ – зношеність основних фондів; $w10$ – порушення антимонопольного законодавства; $w11$ – розвиток монополістичної конкуренції; $w12$ – затримка своєчасного відшкодування ПДВ; $w13$ – негативні наслідки вступу України до СОТ; $w14$ – висока трудомісткість виробництва; $w15$ – підвищення вимог до умов праці; $w16$ – відсутність державного механізму підтримки промисловості; $w17$ – зниження кількості висококваліфікованих робітників; $w18$ – підвищення екологічної безпеки; $w19$ – використання екологічно небезпечних технологій; $w20$ – недосконалість законодавства щодо використання комерційної інформації; $w21$ – неавторизований доступ до інформаційних баз даних.

Рисунок 1 – Взаємозв’язок сфер управління впливом на загрози та причини їх виникнення

Етап 3. Прогнозування економічної безпеки та захищеності промислового підприємства.

Прогнозування економічної безпеки підприємства надає основну початкову інформацію для прийняття управлінських рішень у процесі планування режимів функціонування підприємства. Якість прогнозу багато в чому залежить від обраної математичної моделі.

Прогнозування економічної захищеності промислового підприємства можна подати у вигляді послідовності етапів (рис. 2).

На етапі попередніх перетворень визначається, до якого класу відносяться дані про економічну захищеність підприємства. Шляхом структурного синтезу нейромережевої моделі прогнозування ЕЗП здійснюється: формування бази альтернативних моделей нейронних мереж; формування архітектури нейронної мережі та проведення ініціалізації.

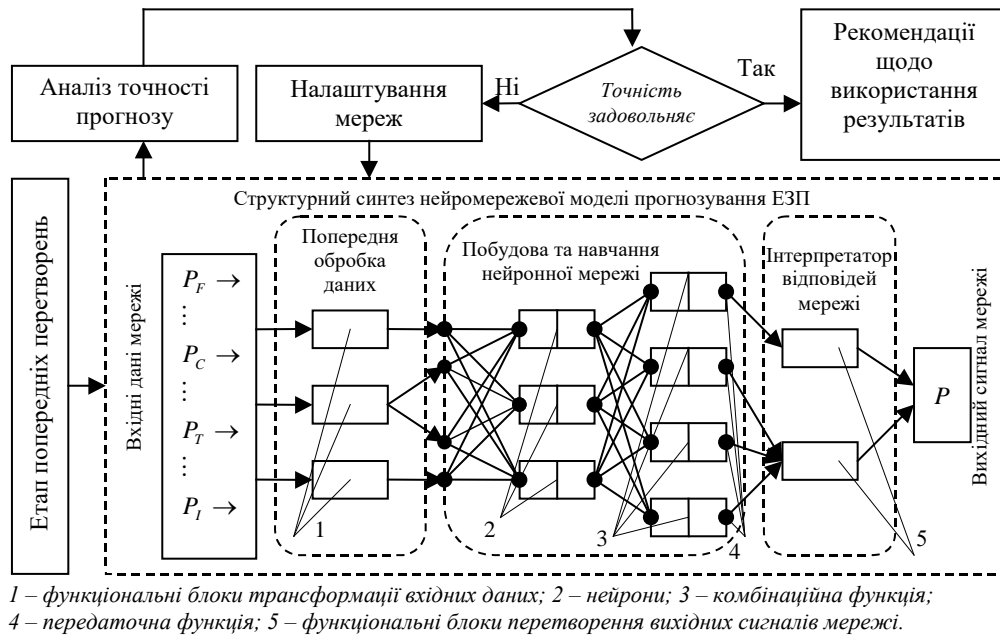


Рисунок 2 – Послідовність етапів побудови нейронної мережі прогнозування економічної захищеності підприємства

У ході аналізу точності прогнозу проводяться числові експерименти та оцінюються рівень настроювання нейронних мереж шляхом перевірки моделі на точність виконання поставленої задачі прогнозування. При незадовільній точності прогнозу рекомендується перенавчити нейронні мережі. Запропоновано коректування відповідей однієї з нейронних мереж за результатами іншої, що дає змогу підвищити якість нейронної мережі та точність прогнозу. При цьому точніші результати приймаються як контрольна вибірка для коректованої мережі. При задовільній помилці прогнозування проводиться робота з моделлю, яка передбачає розгляд варіантів зміни чинників, що впливають на економічну захищеність для отримання якнайкращих значень інтегрального показника економічної захищеності підприємства, а значить, у загальному випадку здійснюється підтримка управлінських рішень з погляду забезпечення стабільного економічного стану підприємства в майбутньому.

Таким чином моделювання системи забезпечення та управління економічною захищеністю промислового підприємства потребує використання економіко-математичних моделей, що описують залежність показників основних сфер діяльності великих промислових підприємств. Використання композиційного принципу оцінювання економічної захищеності підприємства дало можливість визначити рівні фінансової, кадрово-інтелектуальної, техніко-технологічної та інформаційної безпеки підприємства та взаємозв'язки між ними на основі синтезу комплексу моделей оцінювання окремих складових економічної захищеності підприємства.

Бібліографічний перелік

1. Барташевська Ю. М. Економічна безпека підприємства: фактори впливу та шляхи забезпечення. *Економіка і суспільство*. 2016. №7. С. 189-194.
2. Волощук О. Л. Економічна безпека та інноваційний розвиток промислового підприємства: сутність та взаємозв'язок як об'єктів управління. *Економіка: реалії часу*. 2014. №6(16), С. 217-223.
3. Зайченко К. С., Діма Н. І. Економічна безпека підприємства: сутність та роль. *Ефективна економіка*. 2021. № 5. URL: <https://doi.org/10.32702/2307-2105-2021.5.90> (дата звернення: 30.11.2023).
4. Клопов І. О. Забезпечення та управління економічною безпекою промислового підприємства. *Вісник ЗНУ. Економічні науки*. 2011. № 1 (9). С. 43-52.
5. Клопов І. О. Моделювання впливу загроз зовнішнього середовища на економічну безпеку промислового підприємства. *Економіка і управління : науковий журнал*. 2010. № 4. С. 109-114.
6. Огренич Ю. О., Діброва В. О. Економічна безпека промислових підприємств в Україні: стан, проблеми та напрямки покращення. *Таврійський науковий вісник. Серія: Економіка*. 2023. № 15. URL: <https://doi.org/10.32782/2708-0366/2023.15.22> (дата звернення: 30.11.2023).
7. Ткаченко Т. П., Гречко А. В. Узагальнення методичних підходів оцінювання економічної безпеки промислових підприємств. *Економічний вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. 2022. №22. URL: <https://doi.org/10.20535/2307-5651.22.2022.260154> (дата звернення: 30.11.2023).

References

1. Bartashevskaya Yu. M. Economic security of the enterprise: influencing factors and ways of ensuring. *Economy and society*. 2016. No. 7. P. 189-194.
2. Voloshchuk O. L. Economic security and innovative development of an industrial enterprise: essence and relationship as objects of management. *Economy: realities of time*. 2014. No. 6(16), pp. 217-223.
3. Zaichenko K. S., Dima N. I. Economic security of the enterprise: essence and role. *Efficient economy*. 2021. No. 5. URL: <https://doi.org/10.32702/2307-2105-2021.5.90> (date of access: 30.11.2023).
4. Klopov I.O. Ensuring and managing the economic security of an industrial enterprise. *Bulletin of ZNU. Economic sciences*. 2011. No. 1 (9). pp. 43-52.
5. Klopov I.O. Modeling the impact of threats from the external environment on the economic security of an industrial enterprise. *Economics and management: scientific journal*. 2010. No. 4. pp. 109-114.
6. Ogrenych Yu. O., Dibrova V. O. Economic security of industrial enterprises in Ukraine: state, problems and directions for improvement. *Taurian Scientific Bulletin. Series: Economy*. 2023. No. 15. URL: <https://doi.org/10.32782/2708-0366/2023.15.22> (date of access: 30.11.2023).
7. Tkachenko T. P., Grechko A. V. Generalization of methodical approaches to assessing the economic security of industrial enterprises. *Economic Bulletin of the National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"*. 2022. No. 22. URL: <https://doi.org/10.20535/2307-5651.22.2022.260154> (date of access: 30.11.2023).

Metelenko Natalia, professor, doctor of economic sciences, Zaporizhzhia national university, ORCID 0000-0002-6757-3124

Klopov Ivan, professor, doctor of economic sciences, Zaporizhzhia national university, ORCID 0000-0002-2199-2462

Pliasov Serhiy, director of Zaporizhzhia Crane, Zaporizhzhia, ORCID 0009-0007-3079-9684

Zagorodnyi Serhiy, executive director of Konecranes Ukraine branch, Zaporizhzhia, ORCID 0009-0001-0848-7592

METHODS AND MODELS FOR ASSESSING THE ECONOMIC SECURITY OF AN INDUSTRIAL ENTERPRISE

The article considers methods and models for assessing the economic security of an industrial enterprise. The aim of the research is to develop methods and models for managing the economic security of an industrial enterprise in an unstable external environment. The process of assessing the economic security of enterprise is proposed to be carried out in three stages. First stage: formation of a set of models for determining the economic security of industrial enterprise based on the composition of individual components of the economic security of enterprise. It is proposed to consider the economic security of an industrial enterprise as a system of four functional components: financial, technical and technological, personnel and intellectual, and information. The model for assessing the financial security of enterprise takes into account the level of the financial component of economic security by groups of indicators of liquidity, reliability, financial stability, and profitability. The personnel and intellectual component of the enterprise's security takes into account the level of education, qualifications, and professional characteristics of management and production personnel. The efficiency of the use of production resources and assets of an industrial enterprise is the basis for determining the level of technical and technological security of the enterprise. The level of information security of the enterprise is calculated in terms of directions, stages and bases of information activity of the enterprise. At the second stage, the threats are diagnosed and their impact on the economic security of the enterprise is modelled. The method of threat diagnostics is based on determining the maximum amount of damage from the occurrence of threats in the context of the functional components of the economic security of the enterprise. The third stage is forecasting the economic security and protection of an industrial enterprise. Forecasting the economic security of an enterprise provides the basic initial information for making managerial decisions in the process of planning the modes of operation of an enterprise.

Key words: economic security of enterprise, threats, modelling, security, financial security, information security.

Стаття надійшла до редакції 15.11.2023р.

Glushchevsky Vyacheslav, professor, doctor of economic sciences, Zaporizhzhia national university, ORCID: 0000-0002-2124-5985

Ogloblina Viktoriia, associate professor, candidate of economic sciences, Zaporizhzhia national university, ORCID: 0000-0001-6627-0255

Zhyliakov Oleg, chief IT specialist, PJSC "Zaporizhstal", Zaporizhzhia, ORCID: 0009-0000-3050-1429

Khrapkin Oleksandr, graduate student, Zaporizhzhia national university, ORCID: 0000-0002-2281-9581

APPLIED ECONOMIC-MATHEMATICAL ANALYSIS OF FIRE-RESISTANT PRODUCTS SINTERING PROCESSES: EFFICIENCY MANAGEMENT OF PRODUCTION PLANS PJSC «ZAPORIZHVOGNETRYV»

The article addresses the problem of applied economic-mathematical analysis of interrelated processes in the production, sintering, and material-resource support of fire-resistant product manufacturing. A conceptual approach to modeling the distribution of raw materials for obtaining an optimal charge is substantiated, considering the criterion of minimizing the total production cost of material and raw material expenses for fulfilling the order portfolio of PJSC «Zaporizhvognetryv». The author's modeling concept is based on the principles of a systemic approach, employing research methods such as economic-mathematical modeling, correlation-regression analysis, and groups of statistical data processing and summarization methods. This is used to create and implement a modeling toolkit – a complex of economic-mathematical and information models of a specific structure (developed in MS Excel electronic spreadsheets). These models collectively realize the functionality of the "Charge Optimization" and "Raw Material Price Forecasting" modules. This ensures effective operational and tactical regulation and management of the efficiency of production plans at the level of the main links of the production activities of PJSC «Zaporizhvognetryv». A human-machine dialogue procedure has been developed for calculating the demand for raw materials in conditions of multivariate combinations of acceptable rational variants of charges. To implement this procedure, an integrated information model was developed on the MS Excel platform, automating decision support for the distribution of charge materials among different charge variants for the production of fire-resistant products, in compliance with technological norms and aligned with the volume of the planned order portfolio of PJSC «Zaporizhvognetryv». The proposed mathematical and informational support enables the automated operational verification of the compiled production plan for its resource balance and adherence to contractual business obligations through a dialog system on the MS Excel platform, using the developed economic-mathematical model for charge optimization. The directions for applied economic-mathematical analysis of management decisions based on the developed toolkit are outlined. The model-algorithmic complex was tested on the statistical data of PJSC «Zaporizhvognetryv» to assess the effectiveness of the compiled production plan (planning horizon – one month). The obtained economic effect is justified, indicating a conditional reduction in total costs (model calculations) by 8,6 million UAH compared to actual expenses. This allowed practical recommendations to be made for further improvement of the efficiency management of production plans for PJSC «Zaporizhvognetryv» based on the calculations.

Key words: sintering, model, optimization, information data model, economic-mathematical analysis.

Problem Statement. PJSC "Zaporizhvognetryv" is a leader among Ukrainian enterprises in the production of fire-resistant products. The company specializes in the production of refractory, high-alumina, magnesia, and unshaped products used by enterprises in the metallurgical, cement, glass, chemical, and thermal power industries for lining their own units and furnaces. It is evident that during the post-war recovery period of the Ukrainian economy,

there will be a surge in demand for the products of these enterprises, and consequently, for the fire-resistant products of PJSC "Zaporizhvognytriv". Under these conditions, the guarantee of competitiveness for PJSC "Zaporizhvognytriv" in the refractory products market is its competitive price (acceptable to business partners), directly correlated with its production cost. The most significant share (over 80%) in the production cost of refractories is occupied by the cost of its material and raw material component (raw materials, charge materials, semi-finished products, components, etc.).

Therefore, from the perspective of the systemic management of PJSC "Zaporizhvognytriv's" activity efficiency, the most crucial subsystems are those responsible for the rhythmic flow of business processes in the production of refractory products and the corresponding material and technical support of this production. This is because high economic efficiency in the procurement, delivery, and transfer of raw materials (charge components) and components into production is the main factor and, simultaneously, a reserve for reducing the cost of material expenses in the overall production cost of refractory products.

During the technical-technological processes of producing a range of refractory products and the associated processes of material-technical support and logistical inventory management of charge materials, the management services of PJSC "Zaporizhvognytriv" encounter a series of objective problematic situations directly or indirectly related to the planning, accounting, and control of expenses to fulfill the enterprise's planned order portfolio (hereinafter – POP) [8]:

1. The management of PJSC "Zaporizhvognytriv" adheres to a strategy focused on orders, requiring the production units to fully implement the planned order portfolio (POP) for refractory products. In this context, a significant and current task is the constant reduction of material costs in the production of refractory products through the optimization of charge variants based on the criterion of their minimum cost.

2. The peculiarity of refractory production lies in the diversity of material flows characterized by a wide range of diverse nomenclature of charge materials used in the production cycle.

3. There are objective constraints on the availability of charge materials in the warehouses of PJSC "Zaporizhvognytriv," directly related to the high variability of prices for the assortment of charge materials in raw material markets and limited warehouse space. The current volume of available charge materials in the warehouse fluctuates, making it impractical to constantly maintain inventory for the charge of a single or a few most acceptable variants. In a prolonged period, there may be an economically unjustified surplus of certain charge materials and a shortage of others. This will inevitably lead to unforeseen significant financial losses, either due to unplanned storage cost increases (in case of surplus) or the need for additional urgent procurement of materials at inflated prices, or even disruptions in the production plan and failure to meet commitments to business partners (in case of shortage).

Thus, there is a problem in selecting a set of rational charge variants for the range of refractory products, which is associated with the multivariability of available methods (variants) of charging. This complexity is further compounded by the lack of always effective management of purchasing charge raw materials and their storage at the enterprise. This underscores the need to search for ways to effectively (optimally) distribute charge materials, taking into account the production plan of the enterprise and the contracts concluded with business partners.

Review of Recent Research and Publications. Formulating a multi-component charge is one of the key stages in the production cycles of industrial enterprises [1; 10]. The essence of sintering lies in mixing individual components (charge materials containing certain percentage ratios of specific chemical elements) according to an established technological scheme in strictly regulated proportions. The goal is to obtain a mixture (charge) of specified quality, with the necessary chemical composition and predefined physical properties. The specificity of modern refractory production lies in the diversity of material flows, primarily the flows of raw resources of a wide nomenclature, which are used as charge materials. The cost (market price) of these charge materials varies within fairly broad boundaries, explained by their chemical characteristics, quality, demand on raw material markets, transportation and storage costs, and other factors. When the quality of individual components changes, their partial participation may be adjusted to ensure that the key indicator in the charge remains at a specified level that should not exceed permissible fluctuation limits.

The rational proportions of charge materials in the blend are determined by technologists a priori, in accordance with established standards to allow for the chemical composition within the permissible limits. This is done considering the cost of charge materials and their availability in the enterprise's warehouses. The pursuit of the optimal ratio of charge materials in the blend based on a posteriori assessments is a crucial direction for continuously improving production processes. This aims to reduce the cost of the blend and, consequently, enhance the economic efficiency of the entire production cycle of the enterprise. In the classical formulation, this task is expressed as follows: it is necessary to calculate the optimal (most cost-effective) composition of a multi-component charge, where the charge contains certain percentage ratios of specified chemical elements (in accordance with technological standards), and certain requirements are imposed on the composition of charge materials [1; 10].

The experimental method of searching for the optimal structure of a blend for enterprises is typically unacceptable because it is high-risk and, as a result, expensive due to the potential for obtaining unforeseen and inefficient blend variations, essentially resulting in random exploration. An alternative is analytical methods for calculating the blend, among which the optimization method (with its theoretical foundation being economic-mathematical modeling) is recognized as progressive [9; 12], demonstrating superior and more relevant results. Therefore, the ability to conduct necessary numerical calculations to find optimal mass ratios of charge materials in the blend with specified chemical and physical characteristics, perform economic-mathematical cost analysis of the production plan, and forecast the final sintering results is a prerequisite for developing effective production plans for metallurgical enterprises in general and refractory plants in particular.

The formulation of the problem for applied economic-mathematical analysis of the interconnected processes of production, sintering, and material-resource provision in the production of refractory products involves the theoretical justification of the structural-logical scheme and the analytical toolkit of a modeling algorithm for a human-machine interactive system for managing the efficiency of production plans in the short-term and long-term horizons.

The goal of the conducted scientific-practical research is the development of mathematical support and logical-algorithmic procedures for dynamically searching for optimal blends during the production of a range of refractory products. This includes considering the need for charge materials and efficiently managing their inventory in the warehouses of the enterprise, taking into account the diversity of combinations of used types of charge materials (illustrated with the example of PJSC "Zaporizhvognetriv").

Presenting main material. The analysis of the network of business processes of PJSC "Zaporizhvognetriv" allowed us to highlight its fragment, which directly relates to batching in the manufacture of a given range of refractory products (planned PZP) and its material and technical support, including the marketing component. The selected fragment is represented by a separate virtual management business process, which we tentatively named "*Analysis of bottlenecks in the process of developing a production plan*", with the following key functional blocks: "Formation of a portfolio of orders → Technical and technological maps for the manufacture of refractory products → Compilation of a production plan → Evaluation of the profitability (economic efficiency) of the production plan → Production" (for details, see [4]). At separate links of this business process, "problematic" aspects from the point of view of information transparency and managerial control are highlighted, which are related to the processes of planning, accounting and control of costs for the implementation of the planned PZP, taking into account the criterion of the minimum cost of material costs for the production of refractory products and principles effective management of the purchase of bulk raw materials, its storage in the company's warehouses, as well as due to the optimization of batch options.

Further decomposition of functional blocks and analysis of "problematic" aspects in the link "*Development of a production plan → Evaluation of profitability*" made it possible to reveal hidden reserves for increasing the manageability and efficiency of this business process by minimizing the cost of resource costs, taking into account the multiplicity of available batches (batching options). We consider it expedient to consistently increase the efficiency and reliability of planned management decisions taking into account the principles of system analysis with the involvement of economic and mathematical modeling tools.

The problem set outlined in the insights was solved on the basis of the economic-mathematical model we built for the task of multivariate selection of the optimal batch for the production of an assortment of refractory products in the conditions of the course of business processes of PrJSC "Zaporizhvognetriv".

Below is a brief description of the logic, mathematical functionality and economic content of the basic structural components of the economic-mathematical model (hereinafter – EMM).

Model indexes:

$i = \overline{1, I}$ – identifier of refractory products (product type number);

$j = \overline{1, J}$ – identifier of the variant of the charge (number of the manufacturing method);

$k = \overline{1, K}$ – resource type identifier (number of batch material);

$s = \overline{1, S}$ – identifier of the resource provider (business partner);

$t = \overline{1, T}$ – identifier of the calendar period (number of the week, decade, month, etc.).

The coefficients (constants) and notation in the model are fixed for the period t (known numbers/calculated indicators):

a_{ijk}^t – the consumption rate of the k -th charge material (in tons) for the production of the i -th type of refractory products using the j -th charge option;

$A_i^t = \{a_{ijk}^t\}, i = \overline{1, I}$, – matrix of consumption rates of charge materials for the production of the i -th type of refractory products with the use of available charge options;

c_{ij}^t – standard cost (in conv. units: USD, UAH) of the cost of charge materials for the production of 1 ton of the i -th type of refractory products with the use of the j -th option of charge – the variable part of the cost of 1 ton of finished products;

$C^t = \{c_{ij}^t\}$ – matrix of normative costs of charge materials for the production of 1 ton of an assortment of refractory products with the use of available charge options;

p_{ks}^t – the current price for period t (in conv. units: USD, UAH) for a ton of the k -th batch material assigned by the s -th supplier;

$P^t = \{p_{ks}^t\}$ – matrix of prices (in conv. units: USD, UAH) per ton from suppliers of bulk materials.

Model parameters calculated/updated for period t :

V_i^t – volume of the production order of the i -th type of refractory products (in tons) for the planned period t ;

$V^t = \{V_i^t\}$ – production order vector for an assortment of refractory products (in tons) for the planned period t ;

\bar{p}_k^t – average price (in conv. units: USD, UAH) for a ton of the k -th batch material stored in the company's warehouse;

\bar{D}_k^t – the average daily balance (in tons) of the k -th batch material in the company's warehouse, taking into account current consumption and planned (expected) delivery;

τ^t – number of days in the planning period ($\tau^t = 30$ days).

Controlled variable models are updated for period t :

x_{ij}^t – the number of tons of the i -th type of fireclay products, which, according to the production plan, should be produced using the j -th variant of the filler;

y_k^t – the amount of deficit ("+") or surplus ("-") of the k -th batch material (in tons) for the production of a range of fireclay products according to the production order plan V^t .

The target function of the model is the minimization of total costs for the production of the planned volume of fireclay products:

$$F^t = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^{J_i} (c_{ij}^t \cdot x_{ij}^t) \rightarrow \min, \quad (1)$$

or taking into account the expression for the normative value ($c_{ij}^t = \bar{p}_k^t \cdot a_{ijk}^t$) of bulk materials per 1 ton of fireclay products, we get:

$$F^t = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^{J_i} \sum_{k=1}^K [(\bar{p}_k^t \cdot a_{ijk}^t) \cdot x_{ij}^t] \rightarrow \min. \quad (2)$$

System of limitations of the model:

1. Restrictions on the performance of the planned task from the assortment of fireclay products:

$$\sum_{j=1}^{J_i} x_{ij}^t \geq V_i^t, i = \overline{1, I}. \quad (3)$$

2. Balance limit on the use of bulk materials for the production of a planned order of an assortment of fireclay products:

$$\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^{J_i} (x_{ij}^t \cdot a_{ijk}^t) + y_k^t = \epsilon^t \cdot \bar{D}_k^t, k = \overline{1, K}. \quad (4)$$

3. Restrictions on the admissibility of the marginal deficit of bulk materials, if $y_k^t < 0$, and the marginal surplus of charge materials, if $y_k^t > 0$:

$$Y_k^{min} \leq y_k^t \leq Y_k^{max}, Y_k^{min} < 0, Y_k^{max} > 0, \quad (5)$$

where Y_k^{min}, Y_k^{max} – set maximum permissible values for the amount of "managed" deficit and surplus.

4. The condition of non-negativity of variables:

$$x_{ij}^t \geq 0, i = \overline{1, I}, j = \overline{1, J_i}. \quad (6)$$

Thus, the EMM of the problem of multivariate selection of the optimal charge for the production of an assortment of refractory products, taking into account the planned PZP, takes the following form:

$$F^t = \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^{J_i} \sum_{k=1}^K [(\bar{p}_k^t \cdot a_{ijk}^t) \cdot x_{ij}^t] \rightarrow \min \quad (7)$$

$$\begin{cases} \sum_{j=1}^{J_i} x_{ij}^t \geq V_i^t, i = \overline{1, I}, \\ \sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^{J_i} (x_{ij}^t \cdot a_{ijk}^t) + y_k^t = \epsilon^t \cdot \bar{D}_k^t, k = \overline{1, K}, \\ Y_k^{min} \leq y_k^t \leq Y_k^{max}, \\ x_{ij}^t \geq 0, i = \overline{1, I}, j = \overline{1, J_i}. \end{cases} \quad (8)$$

The economic-mathematical model (7)-(8) belongs to the class of linear programming problems; when using it, well-known methods of linear programming are used, in particular, the simplex method, which is implemented in the program "Search for a solution", which is included in the functionality of the standard MS Excel package [2; 9; 12].

Information model of data for the economic-mathematical model of charge optimization. The numerical solution of the problem (7)-(8) requires obtaining an array of relevant statistical information, in particular, data on the consumption rates of bulk materials, their average balances in the warehouses of the enterprise, current prices for their purchase, information on business partners of suppliers of raw materials and components, etc. It is expedient to form such a statistical base and digitize it in the infospace in the form of a complex of special information data models (hereinafter – IMD), which create an informational (digitized) image of the object and at the same time are a "road map" for the structured placement of local information content (data about the object object) on a certain hardware or software platform [6; 7]. This actualizes the task of developing a human-machine dialog system to support decision-making regarding the management of the effectiveness of production plans in the short-term and long-term horizon.

Complex IMD for the implementation of the developed model-algorithmic complex is a relational model (it is easy to understand and use; does not require specialized knowledge or professional programming skills from users), where the relationships between attributes reflecting the relationship of various parameters and variables in models (7)-(8), implemented through the formulas of the functionality of the standard package of electronic spreadsheets MS Excel. According to the field of use, this IMD is a game model that is configured to study the possible behavior of an object in programmed or unforeseen situations. Thus, IMD includes the possibility of modeling technical-technological, economic, marketing or management force majeure, which is connected, in particular, with a shortage/surplus of batch components in the warehouse, unpredictable changes in the production plan for marketing or technological reasons, etc. [3] (a full description of IMD exceeds the maximum scope of the article; the full text will be available later from other works of the authors).

Post-optimization economic-mathematical analysis of the results of computer modeling of the optimal charge for the production of refractory products. A test run of the model-

algorithmic complex was carried out on the statistical base, which was formed using a group of statistical observation methods. Omitting the optimal solution of the problem detailed by the assortment positions of the production plan and the corresponding charging options (the optimal values of x_{ij}^t of the model (7)-(8)) are found, we state only the generalized results, namely [3]:

- model calculations were carried out based on the range of products produced by three main workshops, namely: fireclay, high-alumina and magnesium products;
- the model built for these three shops in the form (7)-(8) contains: 49 types of refractory products, including 226 different filling options for them – x_{ij}^t (controlled variables); 69 parameters that correspond to the values of the "rational deficit" in relation to stocks of bulk materials in the company's warehouses, – y_k^t (controlled variables); 69 linear inequalities-constraints in the form of expression (4), which formalize the balance conditions for the use of charge materials; 49 linear inequalities-constraints in the form of expression (3) on the fulfillment of business obligations of the enterprise regarding the production of refractory products; 69 linear inequalities-constraints in the form of expression (5) on the permissible limits regarding the permissible deficit/surplus of bulk materials in the warehouse;
- the calculated optimal (maximum) value of the objective function (7) for the conditionally optimal production plan of the model shows that the total cost of batch components for its implementation (planning horizon – calendar month) reaches UAH 50.938 million, and for the implementation of the compiled production plan of PrJSC "Zaporizhvognetriv" for the same period – UAH 59.575 million. So, the conditional savings of total costs for the production plan is UAH 8.637 million. or 14.50% per month.

The described model (7)-(8) can be expanded by taking into account additional information about expected and/or forecasted events when calculating/determining its component parameters. It is, in particular, about market prices p_k for bulk materials, their consumption rates a_{ijk}^t in case of equipment reconfiguration, etc. Here, market prices are peculiar indicators of the effectiveness of management decisions, when the person who makes the decision (hereinafter referred to as the OPR) includes in the production plan of the enterprise one or another method of charging with a certain intensity x_{ij}^t for the production of an assortment of refractory products and actually forms its planned cost price. A "successful" or "unsuccessful" choice of batching methods in the aggregate of the assortment of refractory products leads to a significant discrepancy in the total cost of the manufactured products due to a significant variation in the prices of different batching materials over time. This makes it possible to emphasize the following: the actual cost of the charge for refractory production is under the determining influence of the variability of market prices for the relevant charge materials.

These or other probable events are associated, in particular, with the following scenarios:

- a transition from one method of charging to another is carried out within the planned period under conditions of force majeure or other technical-technological or marketing-logistical necessity or expediency;
- costs for bulk materials are saved due to a "successful" purchase on the raw materials market at an attractive price (or obtaining significant discounts), which is connected with an effective system of forecasting prices for these raw materials;
- change of the supplier of bulk materials in connection with the degree of reliability and timeliness of delivery;
- others.

We propose the additional inclusion of the following parameters in the model (7)-(8) taking into account the issues outlined above (for the planned period t):

$l = \overline{1, L}$ – unit identifier (shop number): let $l=1$ – Aluminosilicate Department #1, $l=2$ – Aluminosilicate Department #2, $l=3$ – Magnesium Products Department;

b_{ij}^t – costs (in U.S. dollars, hryvnias), which are associated with the need to switch from the current charging option to some new j -th option for the production of the i -th type of refractory products, are included as a component in the calculation of the indicator cost price c_{ij}^t ;

$B^t = \{b_{ij}^t\}$ – cost matrix (in U.S. dollars, hryvnias) for reconfiguring the equipment when switching from one charging variant to another for the production of the i -th type of refractory products;

n_{ij}^t – the number of batches of the i-th type of fireclay products (weighing 1 ton each), which are planned to be manufactured using the j-th option of charging, taking into account the production capacity of the workshop – is taken into account when calculating the indicator b_{ij}^t ;

$N^t = \{n_{ij}^t\}$ – the matrix of the necessary production capacities of the shop for the execution of the planned task taking into account V_i^t .

M_{ks}^t – marketing costs (in U.S. dollars, hryvnias) for ordering and delivery from the s-th supplier to the company's warehouse of the ordered volume D_k^t (in tons) of the k-th batch material – included as a component in the calculation price index p_{ks}^t ;

$M^t = \{M_{ks}^t\}$ – matrix of marketing costs (in U.S. dollars, hryvnias) for placing an order and delivering bulk materials from suppliers to the company's warehouse, taking into account the ordered volumes D_k^t (in tons);

D_k^t – placed (paid to the supplier) volume of the order (in tons) of the k-th batch material (scheduled or unscheduled delivery), which is expected to arrive at the company's warehouse in the period t ;

$\bar{\tau}_k^t$ – the average delivery time (in days) of the required (planned) volume (in tons) of the k-th batch material from suppliers from the rated list of business partners – is taken into account when calculating the indicator M_{ks}^t ;

τ_{ks}^t – delivery time (in days) of the required (planned) volume (in tons) of the k-th batch material from the s-th supplier – is included as a component in the calculation of the indicator $\bar{\tau}_k^t$;

$TS^t = \{\tau_{ks}^t\}$ – matrix of delivery time (in days) of bulk materials from suppliers;

ρ_{ks}^t – the rating of the sth supplier (from the list of business partners) of the kth batch material is taken into account when choosing the sth supplier and is indirectly included in the calculation of the indicator M_{ks}^t ;

$RAT^t = \{\rho_{ks}^t\}$ – matrix of rating assessments of the enterprise's business partners who are suppliers of bulk materials.

Evidently, "understanding" the reasons for changes in prices for bulk materials and quantifying the "consequences" of these changes, as well as measuring their impact on possible price changes for other bulk materials, in particular for substitute raw materials, allows the ODA to apply effective flexible procurement policy schemes with taking into account rational expectations of prices on commodity markets. And therefore, the task of identifying the mutual dependence of prices for different charge materials-substitutes in the conditions of market volatility is extremely relevant during the implementation of the management activities of the enterprise, first of all for practical reasons of ODA. The implementation of this task is embodied in the solution of such an applied modeling problem, which is solved by econometric methods.

Formulation of an applied econometric problem. To establish the presence or absence of quantitative dependence between market prices for different pairs of charge materials included in the charge and which:

- are substitutes for each other (partial case);
- are not substitutes for each other (general case).

Assess the statistical significance of these dependencies and, if such dependencies are significantly significant, take into account the new information received about the possibility of technological mutual replacement of charge materials in the composition of the charge, taking into account the variability of prices in order to minimize the total cost of used charge materials in the production plan of the enterprise.

The formulated problem was solved using econometric methods in the following way (see [5] for more details on solution methods):

1. 12 parallel time series of prices for bulk materials were created (actual retrospective statistics for March 2021 (the pre-war period of stable prices on raw materials markets) were used for the 12 "most valuable" bulk materials – conventionally marked through RES_1 - RES_{12} (see Table 1); the series are aligned in time intervals – 13 levels of the series are selected, taking into account that "empty" levels of time series are excluded from the calculations).

2. From the formed time series, all possible pairs were built, for which the density of the relationship was estimated using the indicator of the pairwise correlation coefficient "r", calculated according to the well-known formula using the standard MS Excel package [5]. The results of the calculations are presented in the table. 1 (different qualitative ranges of "r" values are highlighted in color):

Table 1 – Estimated values of correlation coefficients "r" for pairs of vectors of prices for bulk materials (statistical data for March 2021)

Bulk Materials	RES ₁	RES ₂	RES ₃	RES ₄	RES ₅	RES ₆	RES ₇	RES ₈	RES ₉	RES ₁₀	RES ₁₁	RES ₁₂
RES ₁	1											
RES ₂	-0.161424	1										
RES ₃	0.5600353	0.01524	1									
RES ₄	0.3756596	-0.450628	0.483971	1								
RES ₅	0.5952086	-0.388906	0.218713	0.6410082	1							
RES ₆	0.4843309	-0.182581	0.31657	0.6470902	0.866354	1						
RES ₇	-0.660033	0.034938	-0.438912	0.0449903	-0.3327	-0.18522	1					
RES ₈	-0.280094	0.317213	-0.140259	-0.679964	-0.65015	-0.389225	0.046289	1				
RES ₉	-0.340724	-0.161175	0.009168	0.5562048	0.101308	0.192102	0.591177	-0.53357	1			
RES ₁₀	0.2620036	-0.172606	0.256929	0.1130844	0.509109	0.494382	-0.29305	0.000583	-0.11263	1		
RES ₁₁	0.0081229	-0.405967	-0.143081	0.2622481	0.647122	0.653219	0.007325	-0.12963	0.104825	0.7664602	1	
RES ₁₂	-0.274884	0.245462	0.08162	0.1374154	-0.44313	-0.345645	0.490148	-0.22394	0.556093	-0.6087874	-0.636667	1

Source: calculated by the authors

3. An assessment of the density of connection ("strength of connection") between the prices of different charge materials was carried out using the calculated correlation coefficients using the Chaddock scale [11], which is presented in a generalized form in the table. 2.

Table 2 – Chaddock's scale for evaluating the "strength of connection" between a pair of random variables (by the value of correlation coefficients "r")

The range of values of the bond density indicator (for the correlation coefficient "r")	Qualitative characteristic of the connection force	Color identifier for "r" values in the table. 1
$ \pm 0, 1 - \pm 0, 3 $	Practically absent	red
$ \pm 0, 3 - \pm 0, 5 $	Low	Orange
$ \pm 0, 5 - \pm 0, 7 $	Moderate	Yellow
$ \pm 0, 7 - \pm 0, 9 $	Strong	Cyan
$ \pm 0, 9 - \pm 0, 99 $	Very Strong	Green

Source: compiled by the authors based on [11]

A joint analysis of Tables 1-2 shows that:

– for most pairs of bulk materials, the correlation between their market prices is "practically absent" (48.50%) or "weak" (24.24%), that is, for almost three quarters (72.74%) of all combinations of bulk materials materials, the further application of econometrics tools in the defined context of the problem makes no sense;

– for almost a quarter of pairs of bulk materials, the correlation between their market prices is "moderate" (24.24%), and for two pairs or 0.02% of their total number it is "strong (dense)" (bulk materials: RES₅ "Fireclay scrap, imported" and RES₆ "Fireclay scrap, waste returned"; RES₁₀ "Fireclay scrap, LSH UPOL" and RES₁₁ " Fireclay scrap, LSH (CPS) UPOL"). In these cases, conducting a further correlation-regression analysis using appropriate econometric methods is appropriate, and the corresponding costs of labor and computing resources are economically justified, since the newly acquired information about the mutual dependence in the dynamics of prices for different charge materials allows making decisions on the management of the enterprise's activities more effective than in its absence. The expected economic effect is to reduce the total cost of production costs for the planned volume of the assortment of refractory products due to the mathematical optimization of the distribution of limited raw material resources (batch materials), which, as a result, makes it possible to use the developed economic and mathematical toolkit for searching on this statistical base optimal ("ideal" under the given conditions) production plans of the enterprise.

The built EMM (7)-(8), supplemented with mathematical tools for solving applied problems of marketing and econometric analysis of market prices, and the corresponding IMD are the basis of the developed computer dialogue decision support system for "management of deviations" from optimal resolution of the problem of multivariate selection of batching methods in the shops of PrJSC "Zaporizhvognetriv".

Conclusions. The conceptual approach to modeling the distribution of batch materials for obtaining the optimal batch according to the criterion of minimizing the total production cost of material and raw material costs for the fulfillment of the portfolio of orders of PrJSC "Zaporizhvognetriv" is substantiated. The author's concept of modeling is based on the principles of a system approach, the application of such research methods as: economic-mathematical modeling, correlation-regression analysis and groups of methods of statistical processing and generalization of data, for the creation and implementation of a model toolkit – a complex of economic-mathematical and information models of a special structure (created in MS Excel spreadsheets), which together implement the functionality of the "Batch optimization" and "Raw material price forecasting" modules. This ensures effective operational-tactical regulation and management of the effectiveness of production plans at the level of the main links of the production activity of PrJSC "Zaporizhvognetriv".

A dialogue man-machine procedure was developed for calculating the need for charge materials in conditions of multivariate combinations of permissible rational options for charge charges. For its implementation, an integral IMD was developed on the MS Excel platform, on the basis of which the automation of decision-making support for the management of the distribution of charge materials between different types of charges for the manufacture of refractory products was carried out in compliance with technological standards and was coordinated with the volume of the planned order portfolio of PrJSC "Zaporizhvognetriv". The proposed mathematical and information support allows for an operational automated check of the compiled production plan for its resource balance and compliance with contractual business obligations based on a dialog system on the MS Excel platform using the batch optimization developed by EMM.

Approbation of the developed model-algorithmic complex "EMM – IMD" on the MS Excel platform was carried out on the statistical database of three workshops of PrJSC "Zaporizhvognetriv", which produce refractory products, to check the effectiveness of the prepared production plan for March 2021, which made it possible to make, on the basis of calculations, , in particular, the following conclusions:

1. The prepared production plan is not perfect ("intuitive", not optimal according to the criterion of minimizing the cost of charge materials). The project of the best (savings of total costs – more than 8.5 million hryvnias) production plan, which was found according to the model (7)-(8), is recommended.

2. There is a threat of a shortage or a significant surplus of resources during the implementation of the prepared production plan. It is recommended to carry out dynamic maintenance of the balance of warehouse stocks of bulk materials for resource provision of the proposed optimal production plan using the methods of adaptive forecasting and scenario modeling.

3. The perspective and expediency of solving the above-mentioned problems through informatization of the procedures of complex economic-mathematical analysis of batching processes for the production of refractory products is based on the following recommendations regarding the further improvement of the management of the efficiency of production plans of PrJSC "Zaporizhvognetriv":

- apply the developed model-algorithmic complex for the operational audit of a set of rational (economically acceptable, optimal) charge options for the range of refractory products, taking into account various options for warehouse stocks of charge materials;

- use model variants of batching (optimal according to model (7)-(8)) as a basis for drawing up a schedule of costs of batching materials, taking into account their availability in the warehouse and a prospective plan for their additional purchase;

- integrate the developed computer dialogue system into the management mechanisms of PrJSC "Zaporizhvognetriv" for timely provision of relevant information on the possibility of interchangeability of individual components in the composition of the charge to support the decision-making of the ODR regarding the optimization of the technological regime of the selection of charge methods for the planned volume of the assortment of refractory products.

The direction of further investigations is the creation of an applied software product in the format of a dialog computer system such as a decision support system (DSS – Decision Support System).

References

1. Boyko L.T., Togobytska D.M., Belkova A.I., Promyshlyanska V.M. Software decision support system in the task of choosing the composition of the blast furnace charge, which ensures a rational slag regime. Questions of applied mathematics and mathematical modeling: coll. of science pr. / editor. O. M. Kiselyova (rep. ed.) and others. D.: "Lira" Publishing House, 2014. P. 49-55.
2. Vitlinsky V.V., Nakonechnyi S.I., Sharapov O.D. Economic and mathematical modeling: Education. manual / According to general ed. V.V. Vitlinskyi. Kyiv: KNEU, 2008. 536 p.
3. Glushchevsky V.V. The place and role of statistical methods in the development of an information model of data for solving the problem of batch optimization. The European vector of modernization of the economy in the conditions of sustainable development of the industrial region: international. the collection monograph / Edited by Metelenko N. Kyiv: Interservice, 2021. P. 318-330.
4. Glushchevsky V.V., Lobushko S.D., Sichkoriz A.D., Tsybal L.M. Informatization of the procedures of complex analysis of "bottlenecks" when drawing up production plans of industrial enterprises. Innovative development of the modern economy: new approaches and current research: Mater. All-Ukrainian science and practice conference, Zaporozhye, April 20-21. 2021. Zaporizhzhia: ZNU, 2021. P. 145-148.
5. Dykha M.V., Moroz V.S. Econometrics: education. manual Kyiv: "Center for Educational Literature", 2016. 206 p.
6. Information systems with databases // Elearning: website. URL : <https://bit.ly/3dJmimn> (access date: 28.12.2023).
7. Building an information model // Internet Archive: website. URL: <https://bit.ly/3jItF1b> (access date: 28.12.2023)
8. PrJSC "Zaporizhvognetriv" – the largest refractory company in Ukraine // website. URL: <https://zaporozhogneurop.com/> (access date: 28.12.2023)
9. Rybak V.M., Chornozem D.S. Charge calculation using the solution search package of the MS Excel environment. Special metallurgy: yesterday, today, tomorrow: mater. IX International science and practice conference, May 24 2011, Kyiv. Kyiv: NTUU "KPI", 2011. P. 308-321. URL: <http://www.fhotm.kpi.ua/labours/labours-2011.pdf> (access date: 28.12.2023).
10. Sirenko K.A., Derecha D.O., Mazur V.L. Application of the Monte Carlo method in charge calculations and regulation of the chemical composition of cast iron in the process of its smelting. Casting processes. 2023. No. 4 (154). P. 44–57. ISSN 2707-1626 (Online). URL: <https://doi.org/10.15407/plit2023.04.044> (access date: 28.12.2023).
11. Statistical methods of measuring and analyzing relationships // Internet Archive: website. URL : <https://kegt-rshu.in.ua/images/dustan/CMONS5.pdf> (access date: 28.12.2023).
12. Taha H.A. Operations Research: An Introduction, 10th ed. PEARSON INDIA, 2019. 848 p.

Бібліографічний перелік

1. Бойко Л.Т., Тогобицька Д.М., Белькова А.І., Промисляньська В.М. Програмна система підтримки прийняття рішень у задачі вибору складу доменної шихти, який забезпечує раціональний шлаковий режим. *Питання прикладної математики і математичного моделювання*: зб. наук. пр. / редкол. О. М. Кисельова (відп. ред.) та ін. Д.: Вид-во «Ліра», 2014. С. 49-55.
2. Вітлінський В.В., Наконечний С.І., Шарапов О.Д. Економіко-математичне моделювання : Навч. посібник / За заг. ред. В.В. Вітлінського. Київ : КНЕУ, 2008. 536 с.
3. Глушевський В.В. Місце і роль методів статистики при розробленні інформаційної моделі даних для розв'язування задачі оптимізації шихти. *Європейський вектор модернізації економіки в умовах сталого розвитку промислового регіону*: міжнар. колект. монографія / За загальною редакцією Метеленко Н. Київ: Інтерсервіс, 2021. С. 318-330.
4. Глушевський В.В., Лобушко С.Д., Січкоріз А.Д., Цимбал Л.М. Інформатизація процедур комплексного аналізу «вузьких місць» при складанні виробничих планів промислових підприємств. *Інноваційний розвиток сучасної економіки: нові підходи та актуальні дослідження* : матер. Всеукр. наук.-практ. конф., м. Запоріжжя, 20-21 квіт. 2021 р. Запоріжжя : ЗНУ, 2021. С. 145-148.
5. Диха М.В., Мороз В.С. Економетрія : навч. посіб. К. : «Центр учбової літ-ри», 2016. 206 с. URL : <https://bit.ly/3BVkyFc> (дата звернення: 28.12.2023).
6. Інформаційні системи з базами даних // Elearning : веб-сайт. URL : <https://bit.ly/3dJmimn> (дата звернення: 28.12.2023).
7. Побудова інформаційної моделі // Internet Archive : веб-сайт. URL : <https://bit.ly/3jItF1b> (дата звернення: 28.12.2023).
8. ПрАТ «Запоріжжівогнетрив» – найбільше вогнетривке підприємство в Україні // веб-сайт. URL : <https://zaporozhogneurop.com/> (дата звернення: 28.12.2023).
9. Рибак В.М., Чорнозем Д.С. Розрахунок шихти за допомогою пакету пошуку рішення середовища MS Excel. *Спеціальна металургія: вчора, сьогодні, завтра*: матер. IX Міжнар. наук.-практ. конф., 24 трав. 2011 р., м. Київ. Київ: НТУУ «КПІ», 2011. С. 308-321. URL: <http://www.fhotm.kpi.ua/labours/labours-2011.pdf> (дата звернення: 28.12.2023).
10. Сіренко К.А., Дереча Д.О., Мазур В.Л. Застосування методу Монте-Карло в розрахунках шихти й регулюванні хімічного складу чавуну в процесі його виплавлення. *Процеси лиття*. 2023. №4 (154). С. 44–57. ISSN 2707-1626 (Online). URL: <https://doi.org/10.15407/plit2023.04.044> (дата звернення: 28.12.2023).

11. Статистичні методи вимірювання і аналізу взаємозв'язків // Internet Archive : веб-сайт. URL : <https://kegt-rshu.in.ua/images/dustan/CMONS5.pdf> (дата звернення: 28.12.2023).

12. Taha H.A. Operations Research: An Introduction, 10th ed. PEARSON INDIA, 2019. 848 p.

Глуцевський В'ячеслав Валентинович, професор, доктор економічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-2124-5985

Оглобліна Вікторія Олександрівна, доцент, кандидат економічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0001-6627-0255

Жиляков Олег Миколайович, головний фахівець з ІТ ПАТ «Запоріжсталь», м. Запоріжжя. ORCID: 0009-0000-3050-1429

Храпкін Олександр Максимович, аспірант, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-2281-9581

АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ СПІКАННЯ ВОГНЕТРИВКИХ ВИРОБІВ: ЕФЕКТИВНЕ УПРАВЛІННЯ ВИРОБНИЧИМИ ПЛАНАМИ ПАТ «ЗАПОРІЖВОГНЕТРИВ»

У статті актуалізується задача прикладного економіко-математичного аналізу взаємопов'язаних процесів виробництва, шихтування та матеріально-ресурсного забезпечення виробництва вогнетривкої продукції. Обґрунтовано концептуальний підхід до моделювання розподілу шихтових матеріалів для отримання оптимальної шихти за критерієм мінімізації загальної виробничої собівартості матеріально-сировинних витрат на виконання портфеля замовлень ПрАТ «Запоріжвогнетрив». Авторська концепція моделювання спирається на принципи системного підходу, застосування таких методів дослідження, як: економіко-математичне моделювання, кореляційно-регресійний аналіз та групи методів статистичної обробки й узагальнення даних, для створення та реалізації модельного інструментарію – комплексу економіко-математичних та інформаційних моделей спеціальної структури (створено в електронних таблицях MS Excel), що разом реалізують функціонал модулів «Оптимізація шихти» та «Прогнозування цін на сировину». Це забезпечує ефективне оперативно-тактичне регулювання та управління ефективністю виробничих планів на рівні основних ланок виробничої діяльності ПрАТ «Запоріжвогнетрив». Розроблено діалогову людино-машинну процедуру для розрахунку потреби у шихтових матеріалах в умовах багатоваріантності комбінацій допустимих раціональних варіантів шихтовок. Для її реалізації розроблено інтегральну інформаційну модель даних на платформі MS Excel, на базі якої проведено автоматизацію підтримки прийняття рішень з управління розподілом шихтових матеріалів між різними варіантами шихтовок для виготовлення вогнетривкої продукції з дотриманням технологічних норм та узгоджено з обсягом планового портфеля замовлень ПрАТ «Запоріжвогнетрив». Запропоноване математичне та інформаційне забезпечення дозволяє здійснювати оперативну автоматизовану перевірку складеного виробничого плану на його ресурсну збалансованість і дотримання договірних бізнес-зобов'язань на базі діалогової системи на платформі MS Excel з використанням розробленої економіко-математичної моделі оптимізації шихти. Окреслено напрямки прикладного економіко-математичного аналізу управлінських рішень на базі розробленого інструментарію. Апробацію розробленого модельно-алгоритмічного комплексу здійснено на статистичній базі ПрАТ «Запоріжвогнетрив» для перевірки на ефективність складеного виробничого плану (горизонт планування – місяць) та обґрунтовано отриманий економічний ефект – умовне зниження загальних витрат (модельні розрахунки) у порівнянні з фактичними витратами на 8,6 млн. грн., що дозволило на підґрунті розрахунків зробити практичні рекомендації для подальшого вдосконалення управління ефективністю виробничих планів ПрАТ «Запоріжвогнетрив».

Ключові слова: спікання, модель, оптимізація, інформаційна модель даних, економіко-математичний аналіз.

Стаття надійшла до редакції 20.11.2023 р.

Баженов Євгеній Васильович, старший науковий співробітник, кандидат технічних наук, АТ «ІНСТИТУТ ТИТАНУ», ORCID: 0000-0002-2889-788X

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

Метеленко Наталя Георгіївна, професор, доктор економічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-6757-3124

Воляр Роман Миколайович, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-77299-0053

Скидін Павло Валерійович, аспірант, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-5252-3452

ІННОВАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ В КОЛЬОРОВІЙ МЕТАЛУРГІЇ УКРАЇНИ – ФТОРАММОНІЙНА ТЕХНОЛОГІЯ РОЗКРИТТЯ ІЛЬМЕНІТУ

Стаття присвячена узагальненню об'єктивних передумов зацікавленості до металу титану, який уособлює унікальне поєднання фізико-хімічних властивостей за значних земних ресурсів сировини титану. Актуалізовано техніко-економічні критерії, що визначають темпи розповсюдження металу титану в інноваційних технологіях кольорової металургії, зокрема, енергоефективність та екологічність. Здійснено критичний аналіз сучасних технологій отримання металу титану, який включає визначення проблем технології отримання і подальшого використання металу титану; аналіз технологій отримання металу та похідних на його основі, які, у сукупності, поєднують і технології очищення проміжних матеріалів; оцінку недоліків хлорної технології поряд з її домінуванням у світі. Окреслено актуальність переходу від екстенсивних зусиль до революційних рішень розвитку технології отримання металу титану з метою вирішення триєдиного наукового завдання «оптимізація витрат на сировину – енергоефективність – екологічна зумовленість виробництва». Здійснено первинну оцінку фтораммонійної технології розкриття ільменіту в виробництві титану та титановмісних матеріалів, досліджено еволюційний шлях розвитку технології та окреслено перспективи її розвитку. Обґрунтовано принципову схему отримання діоксиду титану за технологією фтораммонійного розкриття ільменітового концентрату з наступним поділом цільових компонентів. Окреслено переваги та перспективи технологічного рішення запропонованого способу розкриття ільменітового концентрату і подальшої сепарації цільових компонентів з отриманням діоксиду титану і оксиду заліза. Доведено, що техніко-економічний потенціал запропонованого концептуального рішення підсилено за рахунок можливості отримання кремнійвмісних компонентів з перспективою отримання діоксиду кремнію високої чистоти. Доведено результати лабораторних досліджень у напрямку розвитку технології сепарації робіт з виділення кремній- і титановмісних компонент.

Ключові слова: титан, адитивні технології, хлорна технологія, фтораммонійна технологія, ільменітовий концентрат, екологічна безпека.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Затребуваність металу титану визначена необхідністю задоволення запитів галузей промисловості, що забезпечують об'єктивні потреби існування та розвитку сучасного суспільства. Об'єктивна передумова величезної зацікавленості до металу титану – це унікальне поєднання його фізико-хімічних властивостей за значних земних ресурсів сировини (вміст у земній корі до 0,6 %).

Домінування титану за темпами розвитку споживання визначається затребуваністю стратегічних галузей для сучасних індустріально розвинених держав – військова сфера, насамперед авіація і ракетна техніка, космічна галузь, хімічна промисловість, металургія, машинобудування, медицина, будівництво. Так, метал титан володіє високою міцністю

при низькій вазі, що робить його унікальним матеріалом для виробництва літальних, космічних апаратів, автомобілів та інших конструкцій, де важливо враховувати вагу та необхідність її мінімізації; титан є високо стійким до корозії, що робить його високозатребуваним для хімічної та нафтової промисловості, а також для виробництва морських конструкцій; титан використовується для виробництва імплантатів через його біокомпатибельність (наскільки матеріал є безпечним і придатним для використання в біологічних системах без спричинення шкоди) та міцність; титан має унікальні фізичні властивості, відмінну міцність та корозійну стійкість для використання в атомній енергетиці, електроніці та в інноваційних технологіях. Очевидно, що зростання попиту на цей метал свідчить про його актуальність у сучасному технологічному світі. Таким чином, найважливіші техніко-економічні критерії, що визначають темпи поширення використання металу титану – це технологічність з погляду сучасних засобів його обробки та доступність з погляду вартості отримання металу; останнім часом також актуалізовані критерії щодо витрат енергії (енергоефективність) та екологічності (екологічна безпека).

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Накопичений світовий досвід – як позитивний, так і досвід негативних побічних ефектів у сфері суспільного виробництва, висуває нові вимоги до розвитку та вдосконалення. Досить висока складність і капіталомісткість виробництв, що використовуються на сьогодні в металургії та в хімічній промисловості, об'єктивно обмежують розвиток практичного застосування новітніх інноваційних технологій, які рухають суспільне виробництво вперед. Вдосконалення традиційних технологій, як правило, по своїй суті зводиться до масштабування та/або обов'язування технологічних об'єктів сучасними засобами контролю та управління, і це є шлях екстенсивного розвитку. Тому поява нових, значною мірою революційних із погляду сучасних критеріїв оцінки, технологій – є актуальним завданням сьогодення.

В останні роки питання перетворень в титановій галузі України незмінно впирається в проблему приватизації АТ «Об'єднана гірничо – хімічна компанія» – найбільшої державної компанії, яка володіє найбільшими родовищами титанових руд. Дійсно, стратегічна визначеність з долею найбільшого титанового державного активу впливає на галузь в цілому. Однак революційні зміни в технологіях виробництва титану, що відбулися в останні роки, мають не менш важливе і таке ж рішуче значення [1].

Понад 70 років Україна була сировинною базою для радянського титанового виробництва. Розробка Малишевського родовища титано-цирконієвих руд і Іршанських розсипів ільменіту дозволила забезпечити майже 100% потреб титанових заводів в Пермській (ПАТ «Корпорація ВСМПО-АВІСМА») та Східно-Казахстанській областях (АО «УКТМК»), а також єдиному в УРСР Запорізькому титано-магнієвому комбінатові (ТОВ «ЗТМК»). Після розпаду СРСР і розпаду радянської економіки основні виробники титанової продукції стали самостійно шукати шляхи виходу з економічної кризи і власне місце на світових ринках [1].

При всій важливості виробництва «компактного» металевого титану (зливки, електроди, листи, прокат, фасонне лиття, вироби за адитивною технологією) – як основи технологій машинобудування особливої важливості, на цей напрямок споживання титану сьогодні витрачається не більше 5 – 6% переробленої титановмісної сировини. Основні обсяги споживання титановмісної сировини покривають потреби в діоксиді титану та інших його хімічних сполук (споживачі – галузі промисловості хімічна, харчова, фармацевтична, будівельна та будівельних матеріалів).

Специфічна особливість титану полягає в тому, що всі його видатні фізико-хімічні характеристики можна досягти виключно при забезпеченні високої чистоти матеріалів, що містять титан. Саме ця особливість, яка значною мірою посилена високою хімічною активністю титану, визначає проблеми технології отримання та подальшого використання даного унікального металу.

Найбільш відомі процеси отримання металевого титану – процес Хантера з використанням натрію як відновника і процес Кролла з відновленням тетрахлориду титану магнієм (процес) [2].

Всі технології виробництва як металу титану, так і похідних на його основі, об'єднують технології очищення проміжних матеріалів і у сукупності являють собою замкнений цикл.

Саме ефективність процедури очищення проміжних продуктів титану зумовила традиційну широко поширену технологію на основі процесу Кролла. Це хлоридна технологія, яка застосовується практично на всіх великих титанових металургійних підприємствах. За цією ж технологією отримують високочистий хлорид титану, який використовується за технологією, що отримала пріоритетний розвиток, і спрямована на одержання пігментного двоокису титану шляхом “спалювання” хлориду титану в кисневій атмосфері.

Недоліки хлоридної технології полягають у її багатостадійності і в наявності дискретних процесів (магнійтермічне відновлення тетрахлориду титану, сепарація титанової губки), високої енерговитратності, невисоким рівнем використання реагентів (по хлору – не вище 70%) та екологічну проблематичність (отримання 1 т. металу веде до утворення до 100 м³ хлоридних стічних вод і поповнення відвалів хлоровмісними електролітами, відпрацьованими сольовими шламами високої кислотності з рН < 3) з великими втратами у відвалах цінних компонентів (наприклад, рідкісних і рідкісноземельних металів).

Попри дедалі більше накопичення розуміння недоліків, хлоридна технологія зараз домінує у світі, навіть незважаючи на наявність альтернативних схем – сірчано-кислотної, солянокислотної та ін. Вказані альтернативні технології також мають недоліки, які обмежують їх розповсюдження і мінімізують їх претензії на домінування у світовому масштабі. Але більш значуща причина використання хлоридної технології визначена інерцією, яка обумовлена традицією розвитку промислової інфраструктури, що задовольняє запити споживачів металу титану та похідних на його основі. Принципова зміна існуючої інфраструктури є процесом із значними витратами, який до цього часу замінювався лише за рахунок оптимізуючих коригувань технології та обладнання.

Об’єктивні зміни критеріїв оцінки процесу одержання титану визначають актуальність зміни підходу до розвитку, задаючи нові вимоги до технології, витрат ресурсів та урахування впливу на екологію.

Значною мірою актуальність переходу від екстенсивних зусиль до революційних рішень розвитку технології підкреслюється таким чинником – отримані вигоди удосконалення традиційної схеми дедалі частіше не компенсують сталої тенденції зростання витрат на забезпечення сировиною та енергією, витрат на задоволення екологічних обмежень.

У якості прикладу доцільно розглянути розвиток прогресивної схеми одержання кінцевих виробів за адитивною технологією з використанням металевих порошків з титану та інтерметалідів на його основі. Незважаючи на забезпечення ефективного використання металу на кінцевій операції адитивного формування виробу, ефективність цього способу обмежена високою вартістю порошків (десятки та сотні доларів за кілограм). Висока ціна є наслідком високовитратної багатостадійної схеми одержання металевих порошків (титанова губка, електронно-променева плавка металу з отриманням електродів, формування порошків) – що й визначає сумарний вихід не вище 5 – 7%. Наукове завдання полягає у синхронізації переваг нової, прогресивної технології з вартістю використовуваних у процесах витратних матеріалів – принципових рішень у рамках традиційних технологічних схем до сьогодні не існує.

У напрямку пошуку перспективної технологічної схеми – з погляду зазначених вище критеріїв – запропоновано до розгляду технологію фторидного способу переробки руд, що містять титан.

Виділення невирішених науково-технічних завдань. Початок робіт з фторидних технологій відноситься до другої половини ХХ століття [3 – 8]. Висока активність фтору та його сполук у поєднанні з накопиченим на той час технологічним досвідом роботи з фторидами урану (матеріал для реакторів) дозволили розпочати випробування та практичну реалізацію ефективних технологічно коротких, високопродуктивних, високоточних та з високою екологічною надійністю схем з розкриття титанових концентратів. Отримані у процесі розвитку фторидної технології варіанти її практичної реалізації дозволяють розглядати цей напрямок як перспективний в напрямку реалізації сформульованих критеріальних оцінок технології отримання титану [8–11].

Перспективи розвитку технології забезпечені значними світовими запасами основного джерела промислового отримання фтору – мінералу флюорит (плавиковий шпат),

який у 2020 році оцінений у 320 мільйонів тон (тобто закриває потреби світового споживання як мінімум на найближчі 200–250 років).

Метою роботи є розробка принципової схеми виділення (отримання) діоксиду титану за технологією фтораммонійного розкриття ільменітового концентрату з наступним поділом цільових компонентів.

Виклад основного матеріалу. До розгляду пропонується схема отримання діоксиду титану за технологією фтораммонійного розкриття ільменітового концентрату з наступним розподілом цільових компонентів. Отримані в результаті реакції розкладання кристалів ільменіту комплексні солі – фторометалати – конвертуються в оксиди цільових компонентів – діоксид титану (TiO_2) та оксид заліза (Fe_2O_3). Супутні продукти реакцій регенеруються та реверсуються у початкові етапи процесу.

На рисунку 1 представлена принципова схема виділення (отримання) діоксиду титану за технологією фтораммонійного розкриття ільменітового концентрату. У якості основного активного реагенту застосовується твердофазний фторвмісний комплексоутворювач фторид амонію (NH_4F). Вибір активного реагенту заснований на факті більш високої реакційної здатності порівняно з газоподібним фтороводнем (HF_g), та іншими технологічними і екологічними перевагами. Реакція розкриття ільменітового концентрату здійснюється при температурах (варіанти режимів) від 150°C до 220°C у розплаві або розчині комплексоутворювача. Побічні продукти реакції у вигляді парогазової суміші (ПГС), яка не містить фтор-компоненти, евакуюються з реактора, уловлюються, конденсуються у воді, регенеруються з наступним реверсом у голову (первинний етап) процесу; фтор залишається у розплаві/розчині.

З рисунку зрозуміло, що запропонована принципова схема має таку потенційну перевагу: основний високоактивний елемент – фтор (F), що визначає особливі технологічні умови забезпечення процесу і що задає потенціал екологічної безпеки процесу, знаходиться або у твердофазних речовинах (початковий стан комплексоутворювача), або в розчині продуктів реакцій.

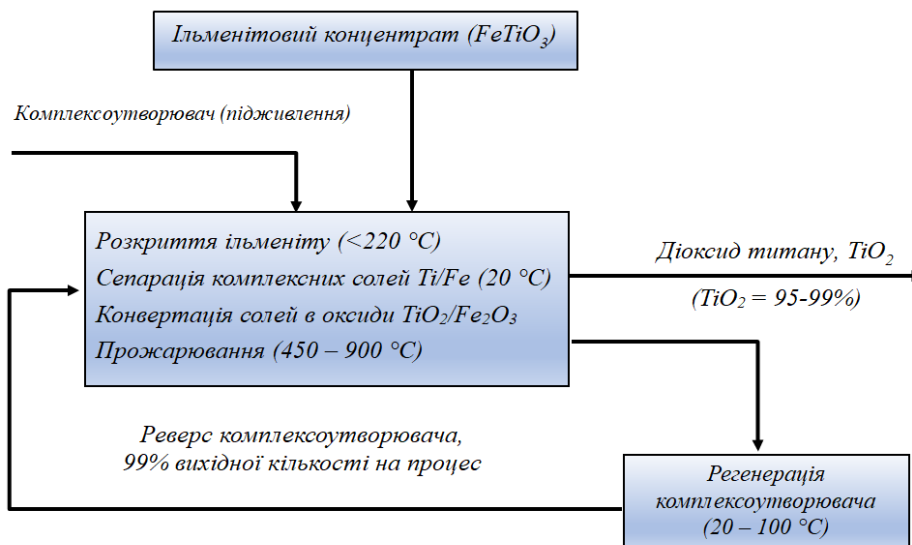


Рисунок 1 – Принципова схема виділення (отримання) діоксиду титану з використанням технології фтораммонійного розкриття ільменітового концентрату

Запропонований спосіб розкриття ільменітового концентрату і подальшої сепарації цільових компонентів з отриманням діоксиду титану та оксиду заліза дозволяє:

- зменшити енерговитрати на технологічні потреби;
- спростити ланцюг технологічного обладнання;
- зменшити екологічне навантаження відповідно кліматичних цілей [12] усунувши викиди вуглекислого газу, усунути відвали речовин, що мають високу екологічну небезпеку;

– гранично скоротити хіміко-екологічну небезпеку виробництва (агресивні фторвмісні компоненти не накопичуються в значних обсягах в газоподібному стані – виключно в локальних обсягах в реакторі протягом обмеженого часу евакуації із зони реакцій в систему конденсації, основні обсяги фторвмісних компонентів застосовуються в твердій фазі, у складі водних розчинів регенерації комплексоутворювача, у складі розплавів у локалізованому просторі реактора);

– отримати невисоку собівартість виробництва при високій якості одержуваної продукції;

– одержувані порошки діоксиду титану можуть бути інтегровані в традиційну схему виробництва продуктів, що містять титан (титанові пігменти, титанова губка) – надаючи широку існуючу промислову базу використання прогресивного більш дешевого і одержуваного з меншими екологічними проблемами витратного матеріалу (представлено на рис. 3);

– одержувані порошки діоксиду титану економічно ефективно можуть бути доведені до якості, що відповідає вимогам титанового пігменту (ДСТУ 9808-84).

Техніко-економічний потенціал концептуального підходу виділення (отримання) діоксиду титану за технологією фтораммонійного розкриття ільменітового концентрату визначає можливості забезпечення при високому вилученні корисних компонентів отримувати їх з невисоким вмістом домішкових компонентів, для діоксиду титану – чистотою 99,5 – 99,8% (вимоги ГОСТ 9808-84 щодо пігментного двоокису титану регламентує – 98%).

Нарощування потенціалу концептуального підходу визначено його універсальністю, зокрема, технологічними можливостями отримання кремнійвмісних компонентів, перспективність яких визначена можливістю отримання діоксиду кремнію (SiO_2) чистотою 99,998 – 99,9999 % (для порівняння, чистота напівпровідникового кремнію сонячної якості складає 99,99% і 99,9999% електронної якості). Спектр робіт у цьому напрямку досить широкий, можна виділити використання діоксиду кремнію високої чистоти як вихідного матеріалу у виробництві кремнію напівпровідникової якості [13 – 14]; вискодисперсного діоксиду кремнію як аналогу продукту AEROSIL AG (популярний продукт фірми Evonik Degussa AG) [15].

Апробацію процесу розтину ільменітового концентрату в лабораторних умовах виконано з використанням ільменітового концентрату Малишевського родовища (рис. 2).

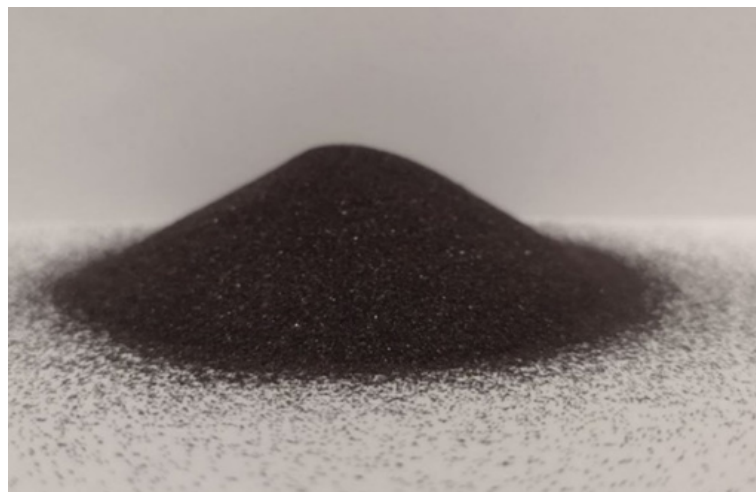


Рисунок 2 – Ільменітовий концентрат (65,2% TiO_2 , 1,1% SiO_2) Малишевське родовище, (Вільногірський ГМК, місто Вільногірськ, Україна)

Продукт розкриття ільменітового концентрату представлений на рис. 3.

Поділ отриманих комплексних солей виконувався послідовними процедурами вилуговування. Продукти, які отримані в результаті виконаних процедур, наведено на рис. 4.

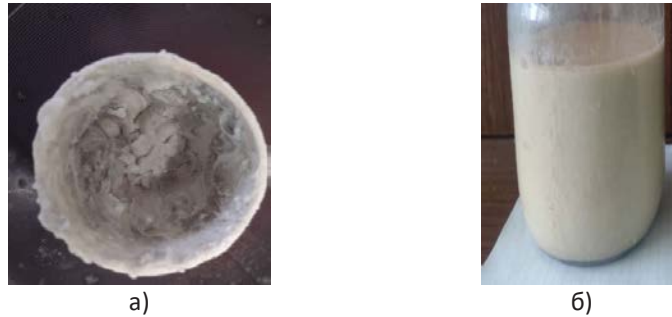


Рисунок 3 – Зовнішній вигляд продукту розкриття концентрату ільменітового фторидом амонію (лабораторні зразки)
 а – зразок, отриманий при веденні процесу у розплаві комплексоотримувача;
 б – зразок, отриманий при веденні процесу у водному розчині комплексоутворювача

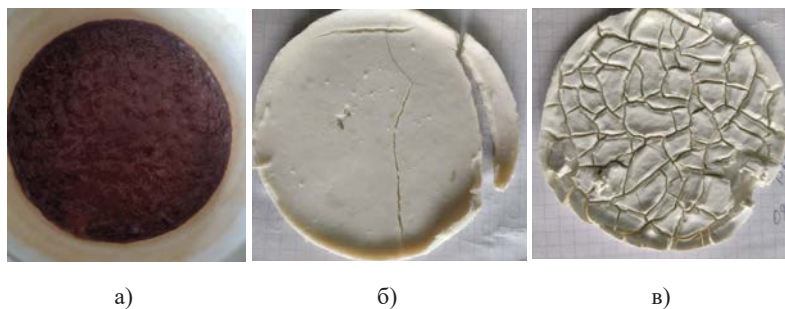


Рисунок 4 – Візуалізація одержаних зразків компонентів продукту розкриття ільменітового концентрату
 а – компонент, що містить залізо; б – компонент, що містить титан;
 в – компонент, що містить кремній

На початкових етапах лабораторного дослідження за умов організаційного забезпечення та фінансової підтримки Офіційного представництва в Україні Міжнародного Інформаційного Нобелівського Центру та ТОВ «Венчурні технології» (м. Дніпро) було виявлено елементи недосконалості процесу виділення (отримання) діоксиду титану за технологією фтораммонійного розкриття ільменітового концентрату, що призвело до появи непрореагованого концентрату і скрапу. З метою розвитку технологічної схеми сепарації виконані роботи з виділення кремній-, залізо-, та титановмісних компонент. Кількісне оцінювання (вимірювання) цільових елементів в отриманих продуктах на первинному етапі дослідження наведено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Кількісне вимірювання вмісту цільових компонентів у отриманих зразках продуктів розкриття ільменітового концентрату

Компонента	Ti	TiO ₂	Si	SiO ₂
Продукт, що містить титан	51,8	86,3%	5,9%	12,6%
Продукт, що містить кремній	3,0%	4,9%	43,2%	92,5%

Висновки. Запропоновано концептуальний підхід (принципова схема) виділення (отримання) діоксиду титану за технологією фтораммонійного розкриття ільменітового концентрату з наступним поділом цільових компонентів та обґрунтовано потенційні переваги та техніко-економічний потенціал розвитку запропонованої технології.

Результати кількісного вимірювання вмісту цільових компонентів у отриманих продуктах розкриття ільменітового концентрату дають змогу здійснювати розвиток технології виділення діоксиду титану з метою розробки у подальшому безперервного процесу розкриття ільменіту з отримання діоксиду титану з властивостями, які забезпечують застосування у промисловому виробництві титанового пігменту та металевих порошків титану.

Бібліографічний перелік

1. Метал нової України: випередити час та замкнути цикл. URL: <https://www.unian.ua/economics/other/metal-novoji-ukrajini-viperedzhaye-chas-i-zamikaye-cikl-12068193.html> (дата звернення: 12.11.2023).
2. Matthew R. Earlam. Extractive Metallurgy of Titanium. Conventional and Recent Advances in Extraction and Production of Titanium Metal. Book 2020, P. 97 – 112.
3. Рабинович Е. Химия урана. Москва : Издательство иностранной литературы, 1954. С. 192-199.
4. Carlson¹ O. N., Schmidt¹ F. A. and Wilhelm¹ H. A. Preparation of Zirconium and Hafnium Metals by Bomb Reduction of Their Fluorides. Journal of The Electrochemical Society, 1954. Volume 104, Number 1.
5. Галкин Н.П., Судариков Б.Н., Верятин У.Д., Шишков Ю.Д., Майоров А.А. Технология урана / Под ред. Н.П. Галкина, Б.Н. Сударикова. Атомиздат, 1964. 310 с.
6. Раков Э. Г., Ягодин Г. А. Фториды в технологии редких металлов : учеб. пособие. Москва : Изд-во Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, 1980. 60 с.
7. Раков Э. Г. Физико-химические основы фторидной металлургии: Дис. ... докт. хим. наук. Москва, 1980. 385 с.
8. Червоний І.Ф., Листопад Д.А. Альтернативные технологии производства титана. *Металлургия*, 2010. Випуск 22. С. 15-26.
9. Процесс прямого производства циркаллой. Перевод с англ. Атомная техника за рубежом, 1969. № 4. 16 с.
10. Раков Э.Г., Мельниченко Е.И. Свойства и реакции фторидов аммония. *Успехи химии*, 1984. Вып. 9. с. 1463 – 1492.
11. US 20180030575 A1. METHOD FOR PREPARING RUTILE FROM ACID-SOLUBLE TITANIUM SLAG. Подача заявки: 2015-05-15. Публикация: 2018-02-01.
12. Кліматичні цілі та українська промисловість: модернізуйся або програй. URL: <https://easoaction.org.ua/klimatychni-tsili-ta-uaprom.html>.
13. Баженов Е.В., Критская Т.В., Сукач М. К. Кварцовий пісок – доступна недорого сировина для технологій електроніки та фотовольтаніки. *Underwater technologies: industrial and Civil Engineering*, 2022. Iss.12. P. 63 – 67.
14. Баженов Е.В., Критская Т.В., Сукач М. К. Кремний из песка – перспективная технология получения кремния полупроводникового качества. *Transfer of Innovative Technologies*, 2022. Vol.5. №1. P. 29 – 44.
15. Шварцман Л.Я., Баженов Е.В. Одержання колоїдного діоксиду кремнію (SiO₂) з кварцу. *Проблеми науково-технічної діяльності*, 2023. №1 (25). С.37-43.

References

1. The metal of the new Ukraine: to be ahead of time and close the cycle. URL: <https://www.unian.ua/economics/other/metal-novoji-ukrajini-viperedzhaye-chas-i-zamikaye-cikl-12068193.html> (access date: 11.12.2023).
2. Matthew R. Earlam. Extractive Metallurgy of Titanium. Conventional and Recent Advances in Extraction and Production of Titanium Metal. Book 2020, P. 97 – 112.
3. E. Rabyonovych. Uranium chemistry. Moscow: Publishing House of Foreign Literature, 1954. P. 192-199.
4. Carlson¹ O. N., Schmidt¹ F. A. and Wilhelm¹ H. A. Preparation of Zirconium and Hafnium Metals by Bomb Reduction of Their Fluorides. Journal of The Electrochemical Society, 1954. Volume 104, Number 1.
5. Galkin N.P., Sudarikov B.N., Veryatyn U.D., Shishkov Y.D., Mayorov A.A. Uranium technology / Ed. N.P. Galkina, B.N. Sudarikova. Atomizdat, 1964. 310 p.
6. Rakov E. G., Yagodin G. A. Fluorides in the technology of rare metals: учеб. allowance Moscow: Izd-vo Moscow. chemical technology in-ta named D. I. Mendeleeva, 1980. 60 p.
7. Rakov E. G. Physico-chemical foundations of fluoride metallurgy: Diss. ... Dr. chemical of science Moscow, 1980. 385 p.
8. Chervony I.F., Listopad D.A. Alternative technologies of titanium production. *Metallurgy*, 2010. Issue 22. P. 15-26.
9. Process of direct production of zircalloy. Translation from English Nuclear technology abroad, 1969. No. 4. 16 p.
10. Rakov E.G., Melnychenko E.I. Properties and reactions of ammonium fluorides. Successes in chemistry, 1984. Vol. 9. p. 1463 - 1492.
11. US 20180030575 A1. Method for preparing rutile from acid-soluble titanium slag. Application submission: 2015.05.15. Publication: 2018.02.01.

12. Climate goals and Ukrainian industry: modernize or lose. URL: <https://ecoaction.org.ua/klimatychni-tsili-ta-uaprom.html>.

13. Bazhenov E.V., Kritskaya T.V., Sukach M.K. Quartz sand is an affordable raw material for electronics and photovoltaic technologies. Underwater technologies: industrial and civil engineering, 2022. Iss. 12. R. 63-67.

14. Bazhenov E.V., Kritskaya T.V., Sukach M.K. Silicon from sand - a promising technology for obtaining semiconductor quality silicon. Transfer of Innovative Technologies, 2022. Vol.5. No. 1. R. 29-44.

15. Shvartsman L.Ya., Bazhenov E.V. Production of colloidal silicon dioxide (SiO₂) from quartz. Problems of scientific and technical activity, 2023. No. 1 (25). P. 37-43.

Bazhenov Yevgeny, senior researcher, candidate of technical sciences, TITAN INSTITUTE JSC, ORCID: 0000-0002-2889-788X

Skachkov Viktor, Professor, doctor of technical sciences, Zaporizhia national university, ORCID: 0000-0002-4447-4641

Metelenko Natalya, professor, doctor of economic sciences, Zaporizhia national university, ORCID: 0000-0002-6757-3124

Volyar Roman, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhia national university, ORCID: 0000-0002-77299-0053

Skidin Pavlo, graduate student, Zaporizhia national university ORCID: 0000-0003-5252-3452

INNOVATIVE TECHNOLOGIES IN THE NON-FERROUS METALLURGY OF UKRAINE – FLUORAMMONIUM TECHNOLOGY FOR THE DISCOVERY OF ILMENITE

The article is devoted to the generalization of the objective prerequisites of interest in titanium metal, which represents a unique combination of physical and chemical properties with significant earthly resources of titanium raw materials. The technical and economic criteria determining the rate of spread of titanium metal in innovative technologies of non-ferrous metallurgy, in particular, energy efficiency and environmental friendliness, have been updated. A critical analysis of modern technologies for obtaining titanium metal has been made, which includes the identification of problems in the technology for obtaining and further use of titanium metal; analysis of technologies for obtaining metal and derivatives based on it, which, in aggregate, combine technologies for cleaning intermediate materials; assessment of the shortcomings of chlorine technology along with its dominance in the world. The relevance of the transition from extensive efforts to revolutionary solutions for the development of technology for obtaining titanium metal has been outlined in order to solve the triune scientific task «optimization of costs for raw materials – energy efficiency – environmental conditioning of production». An initial assessment of the fluoroammonium technology for the opening of ilmenite in the production of titanium and titanium-containing materials has been made, the evolutionary path of the technology's development has been investigated, and the prospects for its development has been outlined. The principal scheme of obtaining titanium dioxide by the technology of fluoroammonium opening of ilmenite concentrate with subsequent separation of the target components has been substantiated. The advantages and prospects of the technological solution of the proposed method of opening the ilmenite concentrate and subsequent separation of the target components to obtain titanium dioxide and iron oxide has been outlined. It has been proven that the technical and economic potential of the proposed conceptual solution is enhanced due to the possibility of obtaining silicon-containing components with the prospect of obtaining silicon dioxide of high purity. The results of laboratory research towards the development of technology for the separation of works on the isolation of silicon- and titanium-containing components have been proven.

Key words: titanium metal, additive technologies, chlorine technology, fluorine-ammonium technology, ilmenite concentrate, environmental safety.

Стаття надійшла до редакції 01.12.2023 р.

УДК 614.896

DOI <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-2-06>

Грідяєв Володимир Васильович, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0001-7767-4490

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

Карпенко Ганна Володимирівна, здобувач кафедри металургійних технологій, екології та техногенної безпеки, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0003-3504-0283

Русаков Олександр Олегович, здобувач кафедри металургійних технологій, екології та техногенної безпеки, Запорізький національний університет

ВИКОРИСТАННЯ АНТРОПОМЕТРИЧНИХ ДАНИХ РОБІТНИКІВ ДЛЯ ПРОЄКТУВАННЯ ЗАСОБІВ ІНДИВІДУАЛЬНОГО ЗАХИСТУ

Тривала робота працівників в шкідливих і важких умовах праці призводить до виникнення в них професійних захворювань. Найбільшу частку серед усіх відомих професійних захворювань, спричинених шкідливими та небезпечними виробничими факторами, становлять захворювання органів дихання. Відповідно до нормативно-правових актів з охорони праці та колективного договору роботодавець зобов'язаний забезпечити робітника засобами індивідуального захисту (ЗІЗ).

В роботі розглянуто основні конструкції засобів індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД), визначені основні їхні конструктивні елементи. Проведено дослідження антропометричних розмірів обличчя 300 працівників коксохімічного виробництва (КХВ). Визначено, що найбільш впливовими параметрами обличчя для встановлення захисної здатності ЗІЗОД є: довжина і ширина обличчя, а також довжина губ. Під час порівняння результатів досліджень з даними таблиць LANL та NIOSH було виявлено 20 % збіжності розмірів обличчя досліджуваних робітників з даними першої таблиці, LANL, і 88 % – з даними другої таблиці, NIOSH. Встановлено, що вдосконалення таблиці NIOSH дозволить проводити з високою точністю випробування ЗІЗОД у вітчизняних дослідних лабораторіях. Очікується, що використання таких таблиць NIOSH дозволить підібрати ЗІЗОД з 90 % ступенем захисту.

На основі стандарту ISO 16900-1:2020 «Respiratory protective devices – Methods of test and test equipment – Part 1: Determination of inward leakage» за типорозмірами Шеффілдівського манекена голови, що використовується при визначенні коефіцієнта проникання фільтрувальних півмасок, встановлено тип обличчя вітчизняних робітників на КХВ – середнього/широкого типу. Рекомендовані основні напрямки вдосконалення конструкції ЗІЗОД для забезпечення їхньої захисної здатності на високому рівні: виготовити декілька типорозмірів півмасок, створити регульований обтюратор відповідно до антропометричних параметрів робітників.

Ключові слова: шкідливі і небезпечні фактори, засоби індивідуального захисту, антропометричні параметри, респіратор, півмаска, коефіцієнта проникання.

Вступ. Одними з найбільш поширених професійних захворювань є патологія органів дихання [1]. До основних чинників виробничого середовища, що викликають професійні захворювання органів дихання, відносяться: пил, дим, туман, токсичні газоподібні.

В роботах [2, 3] зазначено, що при дослідженні повітря робочої зони на різних ділянках коксохімічного виробництва (КХВ) було встановлено перевищення гігієнічних регламентів для більшості забруднювачів, а саме: пил вугільний, аміак, фенол, нафталін, та оксиди вуглецю.

Наявність забруднювачів на різних ділянках КХВ в повітрі робочої зони обумовлена технологічними процесами, що там відбуваються. Так, джерелами утворення пилу в КХВ є цехи вуглепідготовки, відділення коксопідготовки та коксові печі в період заван-

таження шихти та видачі коксу, викиди яких також включають обвуглені частинки та частинки сажі [3, 4]. Пил, що утворюється на різних ділянках КХВ внаслідок особливості сировини, технологічних схем та режимів, різного рівня обслуговування обладнання, є досить різноманітним за властивостями, хімічним і дисперсним складом [5]. В цілому, за даними робіт [4–6], коксовий пил відноситься до тонкодисперсного, крупності частинок становлять 0,190–0,8 мм і менш 0,09 мм.

Джерелами утворенням парів бензолу, толуолу, ксилолу, фенолу, поліциклічних ароматичних вуглеводнів та газоподібних сполук – H_2S , HCN і NH_3 є транспортування та очищення коксового газу. Свою чергу, технологічна операція спалювання коксового газу супроводжується утворенням C_xH_y , SO_2 , NO_x , CO , CO_2 , HF і сажі, що також є джерелом надходження забруднювачів у повітря робочої зони на КХВ [5].

Зазначимо, що у коксохімічній промисловості на робітників діє цілий комплекс шкідливих факторів, які окремо можуть не перевищувати нормативних значень, але в поєднанні призводять до несприятливих наслідків. Так, на КХВ умовах підвищеного рівня шуму, 83-94 дБА, працюють сортувальник коксу, машиніст коксовиштовхувача, машиніст живильника, транспортерник, рушійник, машиніст з обслуговування силосів та вугільної вежі, машиніст вагоноперекидувача [7]. Отже, працівникам коксохімічного виробництва необхідно застосовувати сучасні засоби індивідуального захисту органу слуху (ЗІЗОС) з відповідними характеристиками шумозниження як кінцевої міри активних заходів профілактики профзахворювань. Рекомендовано для зниження шуму на робочих місцях КХВ застосовувати ЗІЗОС, акустична ефективність яких знаходиться в межах 20-25 дБ [8, 9].

Несприятливі параметри мікроклімату у робочій зоні на КХВ спостерігаються у наступних працівників: газівника коксових печей, тунельника, вогнетривника, машиніста дверізнаймальної машини, машиніста коксовиштовхувача, тунельника, машиніста дверізнаймальної машини, сортувальника коксу, рамповника, кабінника-кантовника, барильєтника [8]. Максимальна температура повітря робочої зони на деяких ділянках КХВ у теплий період року фіксувалася у межах до $43^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$, а найбільше теплове випромінювання – $1800\text{--}2000 \text{ Вт/м}^2$ [7].

Таким чином, незадовільні умови праці на КХВ обумовлені насамперед забрудненням повітря токсичними аеродисперсними частинками різного походження (пил, дим, туман), газо- і пароподібними сполуками та високим рівнем виробничого шуму в робочих зонах.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Сьогодні існує низка видів ЗІЗ, що мають різні функціональне призначення та клас захисту [10, 11].

Розробка та виробництво фільтрувальних напівмасок на основі полімерних волокон та їх композицій досягла значного прогресу за останні роки завдяки швидкому розвитку технології виготовлення ультратонких волокнистих фільтрувальних матеріалів та впровадженню сучасних методів формування, а також з появою обладнання для зварювання матеріалів з різними фізико-механічними властивостями. Все це обумовило появу на світовому ринку нових ЗІЗОД різного функціонального призначення [12].

Спільною рисою всіх представлених моделей є наявність фільтруючої напівмаски, виготовленої методом термоформування, що гарантує формування та збереження тривимірної форми.

Покращення експлуатаційних характеристик у сучасних ЗІЗОД досягнуто завдяки використанню нових матеріалів при виготовленні комплектуючих та вдосконаленню конструкції. Наприклад, для швидкої підгонки півмаски використовуються пряжки різних конструкцій; мінімізація тиску на голову досягається завдяки застосуванню еластичних стрічок різної ширини; зниження підсосу по смузі обтюрації і виключення необхідності спорядження півмаски притискною пластиною – заміною обтюратором з еластичних матеріалів; опір видиху оптимізується використанням вузлів клапанів видиху удосконалених конструкцій; форма півмаски гарантує мінімальне зниження поля зору.





Однією з сучасних тенденцій є розширення асортименту за рахунок виробництва серій півмасок, які виглядають однаково, але мають різне функціональне застосування. В табл. 1 наведені деякі види фільтрувальних півмасок без клапанів видиху, виготовлені

різними виробниками з використанням фільтруючих і сорбційно-фільтруючих матеріалів, які забезпечують очищення повітря від аерозолів, газів або газів і аерозолів (за винятком карбон (II) оксиду).

Основні відмінності півмасок в межах серії полягають у наступному [5, 12]:

- при використанні загального типу півмаски окремі моделі оснащені клапаном (клапанамі) видиху, що забезпечує максимальне відведення тепла і вологи з підмаскового простору;
- використовуються проти аерозольні фільтри з різним класом захисту;
- наявність додаткового спеціалізованого протигазового фільтра.

Таблиця 1 – Фільтрувальні півмаски від аерозолів без клапанів видиху

Марка	TECHNICA VENUS 2273	Venitex™ M1300	JACKSON SAFETY* R30 FFP3 NRD	3M K112
Зображення				
Форма півмаски	чашоподібна	чашоподібна	чашоподібна	складана
Клас захисту	FFP2	FFP3	FFP3	FFP2
Межа концентрації аерозолів, ГДК ¹⁾	12	50	50	12
Призначення, області застосування	Рекомендується для різних галузей промисловості та сільського господарства, як універсальний засіб від всіх видів аерозолів (пил, туман, дим, смог, вірусні частки), а також газів і парів			
Особливості	Забезпечує захист від парів аміаку	Стійка до деформації внутрішня оболонка; внутрішній обтюратор зі спеціального піноматеріалу, який можна протирати серветкою для покращення гігієнічності використання півмаски	Два клапани видиху; колірне кодування для легкого визначення ступеня захисту	Велика площа фільтрувальної поверхні; колірне кодування за ступенем захисту; наявність ребер жорсткості на півмасці забезпечує зберігання форми півмаски при роботі в умовах високої температури та вологості.
Розмір	Універсальний			
Виробник, країна	Kimberly-Clark, США	Delta Plus, Франція	Kimberly-Clark, США	3M, США
Агестація і сертифікація	EN 149:2001	ГОСТ 12.4.041-2001	EN 149:2001 + A1:2009	EN149:2001+A1:2009

У цьому разі, на додаток до відмінностей у маркуванні, застосовується кодування за кольором окремих елементів або півмаски в цілому за ступенем захисту, що надає візуальну ідентифікацію і допомагає користувачеві обрати фільтруючу півмаску з необхідним рівнем захисту.

На коксохімічних підприємствах використання ЗІЗОД для захисту від аерозолів і газів та аерозолів з лицьовою частиною з повітронепроникного матеріалу обмежується використанням їх на тих виробничих ділянках, де відсутні підвищені температури. На світовому ринку ці ЗІЗОД представлені високотехнологічними виробами з сучасних

матеріалів [12] Дані ЗІЗОД характеризуються різноманітністю форм лицьової частини, конструкцій наголовника та способів кріплення фільтрів (рис. 1).

Відомі ЗІЗОД з примусовою подачею повітря під корпус лицьової частини та виконані з силікону, що застосовуються під час роботи в особливо складних умовах (рис. 2а). Особливістю будови таких ЗІЗОД є наявність в наголовній гарнітурі автоматичного спонукача витрати.



Рисунок 1 – Види засоби індивідуального захисту органів дихання
а – ЗІЗОД «Profile 40» з різьбовим кріпленням фільтра; б – ЗІЗО «7310» зі штуцерним кріпленням фільтра; в – ЗІЗОД «Dräger X-Plore 2100» з комірковим способом кріплення фільтра

Для забезпечення зниження опору диханню була розроблена конструкція ЗІЗОД з суперрефективною півмаскою з протиаерозольним фільтром (рис. 2б). В результаті збільшення більш ніж в 5 разів площі фільтрації, у порівнянні з одноразовою протиаерозольною півмаскою, і як наслідок, зниження лінійної швидкості фільтрації, відбувається збільшення ефективності протиаерозольного фільтра, а отже і підвищується його пилоємкість.

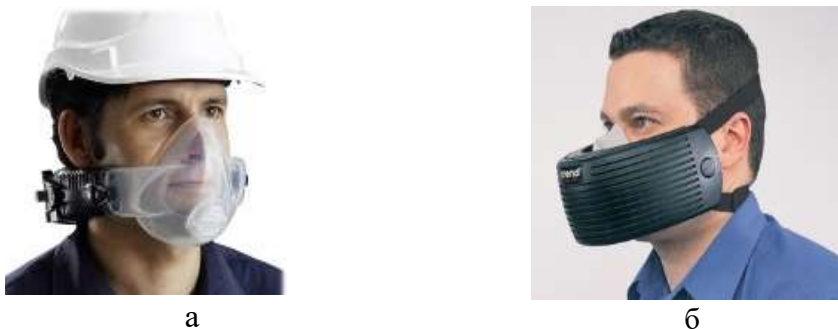


Рисунок 2 – ЗІЗОД з примусовою подачею повітря
а – ЗІЗОД «PAFtec CleanSpace2™» з примусовою подачею повітря в підмасковий простір;
б – ЗІЗОД «Trend C-TR-AIRACE» з суперрефективною півмаскою з протиаерозольним фільтром

Використання різних спеціальних матеріалів («WINDSTOPPER», «Polartec», «Арсенал» та «Кевлар», «Carbon X») при виготовленні ЗІЗОД дозволяє застосовувати ці засоби для захисту від вітру, вогню та іскор, токсичних газоподібних [12,13,14].

Таким чином, існують різні конструкції ЗІЗ, які мають універсальні типорозміри, без урахування антропометричних даних робітників.

Постановка завдання. У даній роботі ставиться завдання обґрунтувати параметри засобів індивідуального захисту органів дихання працівників КХВ, з урахуванням антропометричних розмірів обличчя користувачів та визначити основні напрямки вдосконалення ЗІЗОД.

Результати дослідження. Створення сучасних ЗІЗОД можливе завдяки використанню сучасних фільтруючих, сорбційно-фільтруючих матеріалів та каталізаторів, а також розробці конструкцій корпусу лицьової частини півмаски, головної гарнітури та клапанної системи, які забезпечать високі ізолювальні властивості за умови відповідності антропометрії обличчя користувачів формі корпусу лицьової частини півмаски.

Сучасний процес проектування респіраторів охоплює декілька кроків [15-18]. Одним із перших кроків – це визначення розмірів облич, які характерні для працівників відповідного регіону. Саме антропометричні характеристики обличчя користувачів мають найбільший вплив на ізолювальні властивості ЗІЗОД. Так, в США з метою зменшення похибки при випробуваннях захисної здатності ЗІЗОД, на відміну від країн Європейського союзу, залучають 25 осіб, яких підбирають відповідно до спеціальних таблиць, які розроблені в Національній лабораторії Лос-Аламоса (LANL) та Національним інститутом охорони праці (NIOSH) (рис. 3). Ці таблиці розроблено на основі експериментальних досліджень, спрямованих на встановлення найбільш впливових параметрів облич американців на захисні властивості ЗІЗОД. У LANL в якості таких впливових параметрів облич були прийняті такі, як: довжина обличчя і довжина губ, а в NIOSH – довжина і ширина обличчя. Однак не зрозуміло, наскільки добре вони підходять для вітчизняних користувачів. Тому виникає питання про розробку аналітичної таблиці для підвищення достовірності результатів випробувань.

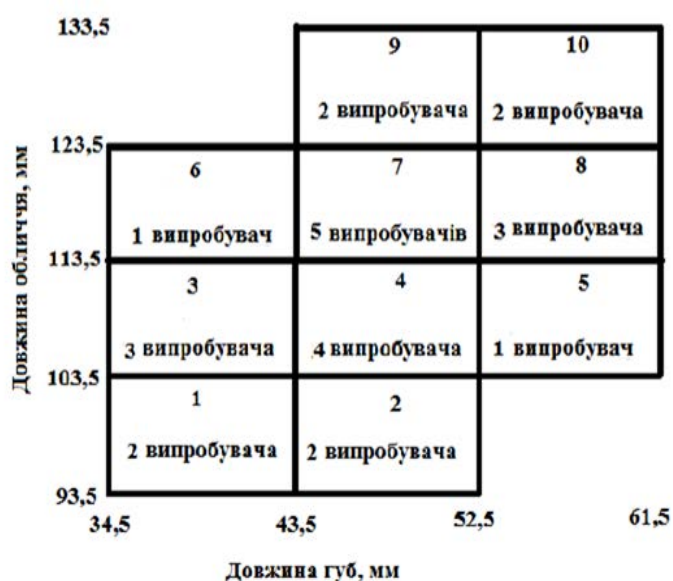


Рисунок 3 – Таблиця LANL з підбору випробувачів для перевірки захисних властивостей ЗІЗОД

Для визначення антропометричних розмірів обличчя в дослідженні взяли участь 300 працівників КХВ. Серед учасників було 220 чоловіків та 80 жінок. Вік учасників 20-57 років, що відповідає віку більшості українських робітників, залучених до робіт на промислових підприємствах металургійного комплексу. За віком учасники поділялись на чотири вікові групи: 20-30 р., 30-40 р., 40-50 р., 50-60 р. У табл. 2 наведені скорочення та описи розміру обличчя.

Таблиця 2 – Скорочення і опис розмірів обличчя

Номер*	Скорочення	Розмір обличчя
1	GONI	Ширина обличчя за лінією очей
2	ZYGO	Ширина обличчя за кутами нижньої щелепи
3	NOSEBRTH	Ширина носа
4	LIPLGTHH	Довжина губ
5	MENSELL	Довжина обличчя
6	NOSEPRH	Довжина носа
7	MSNL	Нижня частина обличчя

Під час досліджень вимірювались розміри обличчя користувачів по яких виготовляються маски ЗІЗОД [19]. У табл. 3 наведені середні результати вимірювань основних

антропометричних характеристик обличчя робітників чоловічої і жіночої статті, необхідних для проектування і верифікації ЗІЗОД.

Таблиця 3 – Результати вимірів розмірів обличчя, мм

Розмір	Чоловіки (220)	Жінки (80)	Всього (300)
Вік 20 – 30 років			
GONI	128,2±9,1	119,1±9,1	126,4±10,1
ZYGO	142,3±8,9	132,3±6,0	141,5±8,9
NOSEBRTH	30,7±1,9	27,6±3,3	29,0±3,6
LIPLGTHH	50,4±3,7	44,0±3,7	47,7±4,8
MENSELL	123,1±8,4	119,2±5,8	119,8±7,8
NOSEPRH	47,3±4,5	41,2±3,0	44,7±5,0
MSNL	22,1±2,7	21,4±2,2	22,3±2,6
Вік 30 – 40 років			
GONI	130,2±7,1	121,1±8,9	128,4±9,2
ZYGO	144,3±8,9	135,3±6,4	144,5±7,97
NOSEBRTH	32,7±1,5	29,6±4,1	32,0±4,4
LIPLGTHH	51,4±2,5	46,0±6,7	48,7±5,1
MENSELL	123,1±7,9	117,2±7,6	119,8±6,6
NOSEPRH	48,±5,5	45,2±3,0	46,6±4,3
MSNL	23,1±2,7	22,4±2,2	22,9±3,1
Вік 40 – 50 років			
GONI	134,2±9,2	125,1±9,1	130,4±10,1
ZYGO	146,2±9,5	137,3±6,0	146,5±8,9
NOSEBRTH	39,7±2,9	35,6±3,3	38,0±3,6
LIPLGTHH	55,4±3,7	49,0±3,7	52,7±4,8

Продовж. табл. 3

NOSEPRH	49,3±4,5	43,2±3,0	47,7±5,0
MSNL	23,1±2,7	21,4±2,2	22,4±2,6
Вік 50 – 60 років			
GONI	134,2±9,5	125,1±10,15	131,4±10,1
ZYGO	147,2±8,9	138,3±6,0	145,5±9,9
NOSEBRTH	39 ± 0,3	35 ± 0,3	37 ± 0,4
LIPLGTHH	49 ± 0,5	44 ± 0,4	49 ± 0,5
MENSELL	122,1±8,4	116,2±6,5	119,8±7,8
NOSEPRH	49,3±4,5	43,2±3,0	47,7±5,0
MSNL	25,5 ± 1,6	24,5 ± 1,3	23,3 ± 1,7

Як зазначалося раніше, найбільш впливовими параметрами обличчя для встановлення захисної здатності ЗІЗОД є: довжина і ширина обличчя, а також довжина губ. Вимірний діапазон довжини обличчя користувача коливався в межах 98,5-143,2 мм, а ширини – 131,3-164,9 мм. Під час порівняння результатів досліджень з даними таблиць LANL та NIOSH було виявлено 20 % збіжності розмірів обличчя досліджуваних робітників з даними першої таблиці, LANL (рис. 4), і 88 % – з даними другої таблиці, NIOSH (рис. 5).

Оцінка розподілу дозволяє визначити кількість значень, класифікованих у тій чи іншій комірці табл. 4. Встановлено, що більшість отриманих результатів зосереджені в квадратах 5, 7 і 8, на відміну з американськими даними – квадрати 4 і 7 (рис. 6). Зазначимо, що під час дослідів необхідно дотримуватися вимоги щодо залучення мінімально необхідної кількості учасників – 25 користувачів. Тільки за такої мінімальної кількості можна забезпечити достатню точність випробувань.

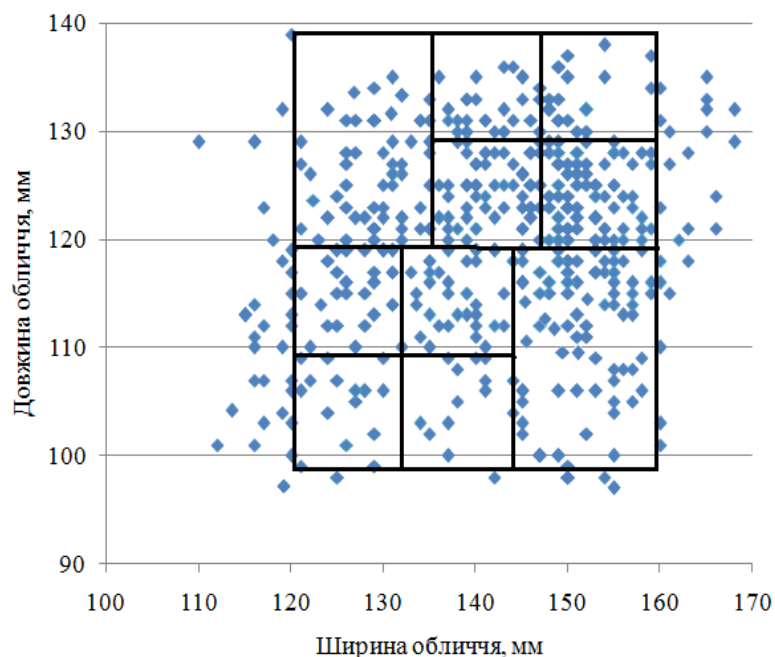


Рисунок 4 – Розподіл розмірів облич перевірених осіб у параметричній таблиці NIOSH

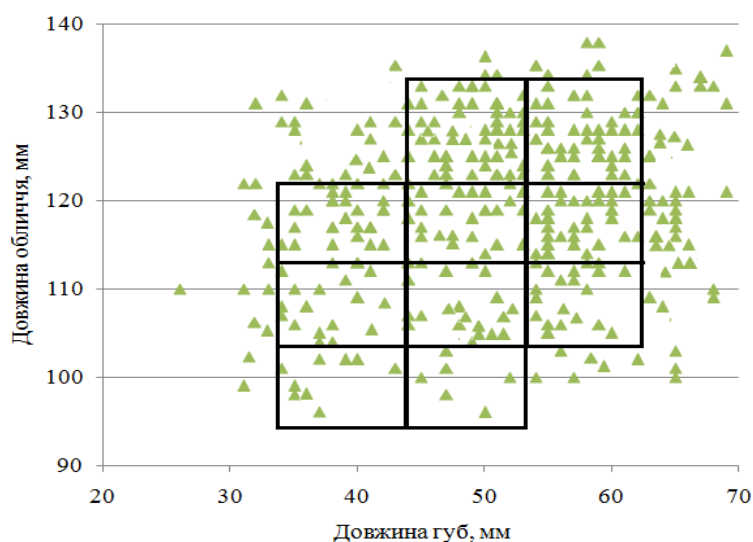


Рисунок 5 – Розподіл розмірів облич перевірених осіб у параметричній таблиці LANL

Таблиця 4 – Розподіл антропометричних параметрів обличчя

№ дільниці	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
LANL	16	17	24	29	59	52	67	69	18	15
	4%	4,3%	6%	7,3%	14,8%	13%	16,3%	17,3%	4,5%	3,3%
NIOSH	9	16	21	31	34	57	81	66	51	34
	2,3%	4%	5,3%	7,8 %	8,5 %	14,3%	20,3%	16,5 %	12,3%	8,5%

Вибір кількості досліджуваних робітників рекомендується здійснювати відповідно до розподілу антропометричних параметрів особи по дільницях (до 10% – 2 особи; до 15% – 3 особи; до 20% – 4 особи). На рис. 7 наведена кількість робітників, яких необхідно залучити до перевірки фільтрувальних півмасок.

Отже, вдосконалення таблиці NIOSH дозволить проводити з високою точністю випробування ЗІЗОД у вітчизняних дослідних лабораторіях. Очікується, що використання вдосконалених таблиць NIOSH дозволить підібрати ЗІЗОД з 90 % ступенем захисту.

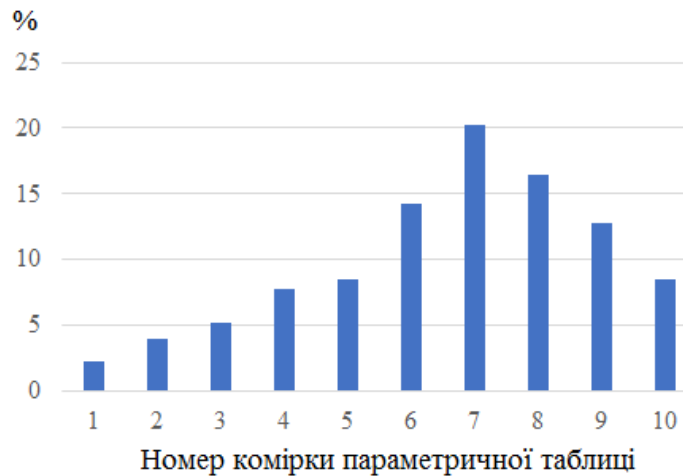


Рисунок 6 – Розподіл співвідношення кількості досліджених людей в комірках параметричної таблиці

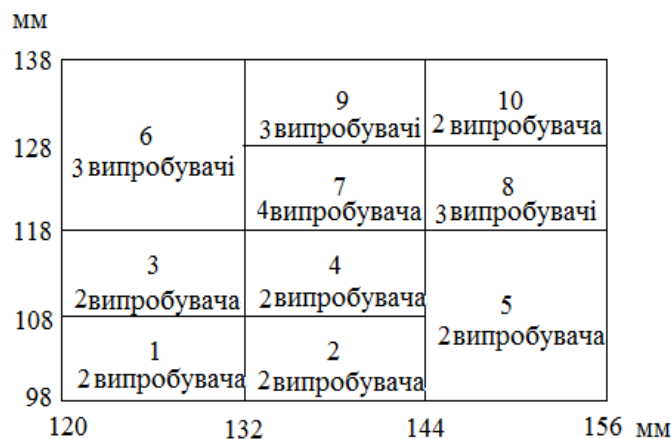


Рисунок 7 – Спеціальна таблиця для підбору випробувачів з перевірки фільтрувальних респіраторів

Відповідно до стандарту ISO 16900-1:2020 «Respiratory protective devices – Methods of test and test equipment – Part 1: Determination of inward leakage» за типорозмірами Шеффілдівського манекена голови (рис. 8), який використовується при визначенні коефіцієнта проникання фільтрувальних півмасок відповідно до даних табл. 5., можна встановити конкретний тип манекена. Результати досліджень робітників КХВ показали, що їх обличчя превальовано відносяться до середнього/широкого типу обличчя (6, 7, 8 – комірки). Отже, для встановлення коефіцієнта проникнення рекомендовано приймати саме вищезазначений манекен голови (табл. 5) або два манекени – середнього та середнього/широкого розмірів.

Таким чином, результати розподілу кількості випробувачів для перевірки захисних властивостей респіраторів на добровольцях дозволять охопити весь спектр антропометричних параметрів обличчя, які зустрічаються в Україні. Визначені розміри довжини і ширини обличчя допоможуть провести більш точні розрахунки периметру обтюратору півмаски, який забезпечить герметичність (щільність прилягання) її конструкції відповідно до розмірів обличчя робітників (рис. 9).

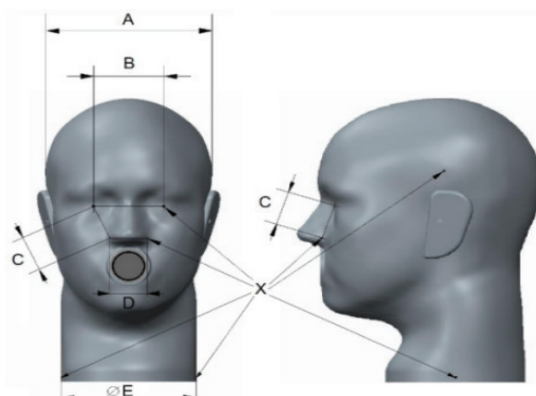


Рисунок 8 – Розміри Шеффілдівського манекена голови

Таблиця 5 – Розміри Шеффілдівського манекена голови

Типорозмір	A	B	C	D	E
малий, мм	144	59	36	32	115
малий/довгий, мм	152	65	39	39	121
середній, мм	152	64	37	36	121
середній/широкий, мм	153	63	43	35	125
великий, мм	161	68	40	42	138

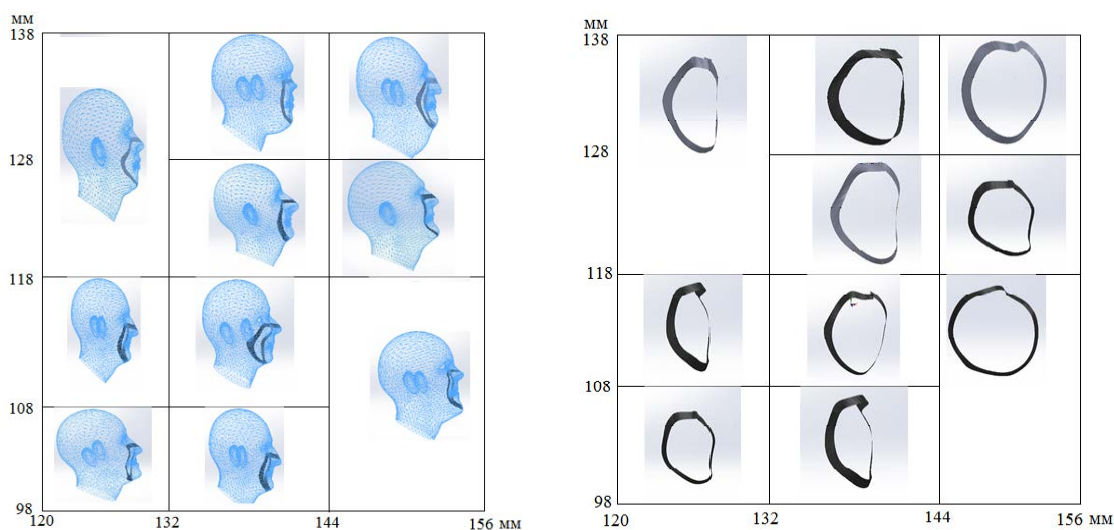


Рисунок 9 – Розрахунок периметру обтюратора півмасок для різних типів обличчя

Для забезпечення на високому рівні захисних властивостей ЗІЗОД, з урахуванням типорозмірів обличчя вітчизняних робітників, виникає необхідність нарощення фільтрувальної поверхні півмаски. Для ефективного ізолювання органів дихання необхідно або виготовити декілька типорозмірів півмасок, або створити регульований обтюратор відповідно до антропометричних параметрів. Отже, використання змінної геометрії ЗІЗОД дозволить забезпечити ефективне ізолювання органів дихання робітників.

Висновки. В результаті дослідження антропометричних даних 300 типових користувачів фільтрувальних респіраторів (робітників КХВ) віком від 20 до 57 років отримано їх розподіл за довжиною і шириною обличчя, що дозволило визначити вимоги для проведення лабораторних випробувань ЗІЗОД з визначенням коефіцієнту підсмоктування півмаски респіратора за смугою обтюратору двадцять п'ять випробувачів, які розподілені відповідно до комірок удосконаленої параметричної таблиці. На основі встановленого антропометричного розподілу запропоновано підхід з визначення моделі Шеффілдівського

манекену голови середньостатистичного українського робітника для визначення коефіцієнту проникнення через фільтрувальну поверхню/фільтр респіратора.

Бібліографічний перелік

1. Професійні захворювання органів дихання. URL: <https://kiai.com.ua/ua/archive/2008/5-2/article-226/profesiyni-zahvoryuvannya-organiv-dihannya> (дата звернення 20.11.2023).
2. Pipatmanomai S. Herod A.A., Morgan T.J., etc. The Fate of Volatiles from Injectant coals and Soot Formation in Blast Furnaces. *Energy & Fuels*, 2004. V.18, P. 68–76.
3. Ma J., Fletcher T.H., Webb B.W. Thermophoretic Sampling of Coal-Derived Soot Particles during Devolatilization. *Energy & Fuels*, 1995. V.9. №5. P. 802–808.
4. Lundgren M. Blast Furnace Coke Properties and the Influence on Off-gas Dust. Lulea Sweden : Lulea University of Technology Department of Chemical Engineering and Geosciences Division of Extractive Metallurgy, 2010. 67 p.
5. Грідяєв В.В. Обґрунтування параметрів комплексного засобу індивідуального захисту працівників коксохімічної промисловості : Доктор філософії : спец. 263 – Цивільна безпека : захищена 2023-07-04; Національний технічний університет «Дніпровська політехніка». Дніпро, 0823U100455.
6. Veranth J.M., Fletcher T.H., Pershing D.W., Sarofim, A.F. Measurements of Soot and Char in Pulverized Coal Fly Ash. *Fuel*, 2000. V.79. № 9. P. 1067–1075.
7. Дзигал Н.Д., Євтушенко В.В., Кондакова Л.Г., Єсін Г.П. та ін. Умови праці та онкологічна захворюваність працівників коксохімічного заводу. *Медичні перспективи*. Дніпро : Дніпропетровської державної медичної академії, 2011. Т. XVI. №2. С. 124-131.
8. Ткачишин В.С. Вплив виробничого шуму на організм людини. *Медицина залізничного транспорту України*. Київ : Національний медичний університет ім. О.О. Богомольця, 2004. №3. С. 96-102.
9. Конвенція про захист працівників від професійного ризику, спричиненого забрудненням повітря, шумом та вібрацією на робочих місцях №148. URL: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/993_051#Text (дата звернення 22.11.2023).
10. Мінімальні вимоги безпеки і охорони здоров'я при використанні працівниками засобів індивідуального захисту на робочому місці. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1494-18#Text> (дата звернення 22.11.2023).
11. Шматков Г.Г., Мінков Ю.І. Оцінка забруднення атмосферного повітря викидами пилу від стаціонарних джерел промислових підприємств, які розташовані в м. Дніпропетровську. *Екологія і природокористування*, 2011. Вип. 14. С. 72–75.
12. Чеберячко С.І., Чеберячко Ю.І., Радчук Д.І., Дерюгін О.В., Клімов Д.Г., Шароватова О.П., Грідяєв В.В. Засоби індивідуального захисту органів дихання: інновації щодо зниження ризику професійних захворювань. *Комунальне господарство міст*, 2023. Т 1. В. 175. С. 221 – 228.
13. C-TR-AIRACE Airace half mask CDUK. URL: http://cdukltd.co.uk/tools_detail.php?idTool=1129&idManufacturer=23&p=tools (дата звернення 20.11.2023).
14. WINDSTOPPER® Product Technologies/ WINDSTOPPER. URL: <http://www.windstopper.com/remote/Satellite/toc/TechnologyOfComfortFrameset/index> (дата звернення 20.11.2023).
15. Coffey C.C., Lawrence R.B., Zhuang Z., Campbell D.L., Jensen P.A., Myers W.R. Comparison of five methods for fit-testing N95 filtering-facepiece respirators. *Appl. Occup. Environ. Hyg*, 2002. Vol.17. P. 723-730.
16. Alma Maria Jennifer A. Gutierrez, Melissa D. Galang, Rosemary R. Seva, Michelle C. Lu, Diana Rose S. Ty. Designing an improved respirator for automotive painters. *International Journal of Industrial Ergonomics*, 2014. № 44. P. 131-139.
17. Zhuang Z., Bradtmiller B., Shaffer R.E. New respirator fit test panels representing the current U.S. civilian work force. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2007. Vol 4. P. 647-659.
18. Groce D., Guffey S., Viscusi D.J. Three-dimensional facial parameters and principal component scores: Association with respirator fit. *Journal of the International Society for Respiratory Protection*, 2010. № 27(1). P. 1-15.
19. Захаров І. Взаємне перерахування похибок та невизначеностей вимірювань. *Стандартизація, сертифікація, якість*, 2005. №5. С. 49–56.

References

1. Occupational respiratory diseases. URL: <https://kiai.com.ua/ua/archive/2008/5-2/article-226/profesiyni-zahvoryuvannya-organiv-dihannya> (date of application 20.11.2023).
2. Pipatmanomai S. Herod A.A., Morgan T.J., etc. The Fate of Volatiles from Injectant coals and Soot Formation in Blast Furnaces. *Energy & Fuels*, 2004. V.18, P. 68–76.

3. Ma J., Fletcher T.H., Webb B.W. Thermophoretic Sampling of Coal-Derived Soot Particles during Devolatilization. *Energy & Fuels*, 1995. V.9. №5. P. 802–808.
4. Lundgren M. Blast Furnace Coke Properties and the Influence on Off-gas Dust. Lulea Sweden : Lulea University of Technology Department of Chemical Engineering and Geosciences Division of Extractive Metallurgy, 2010. 67 p.
5. Gridiaiev V.V. Substantiation of complex means parameters for personal protection of the coke and chemical industry workers : doctor of philosophy : specialty. 263 – Civil security: protected 2023-07-04; National Technical University «Dnipro Polytechnic». Dnipro, 0823U100455.
6. Veranth J.M., Fletcher T.H., Pershing D.W., Sarofim, A.F. Measurements of Soot and Char in Pulverized Coal Fly Ash. *Fuel*, 2000. V.79. № 9. P. 1067–1075.
7. Dzygal N.D., Yevtushenko V.V., Kondakova L.G., Yesin H.P. etc. Working conditions and oncological morbidity of coke chemical plant workers. *Medical perspectives*. Dnipro: Dnipropetrovsk State Medical Academy, 2011. T. XVI. №2. P. 124-131.
8. Tkachyshyn V.S. The impact of industrial noise on the human body. *Medicine of railway transport of Ukraine*. Kyiv: National Medical University named after O.O. Bogomolets, 2004. №3. P. 96-102.
9. Convention on the Protection of Workers from Occupational Risks Caused by Air Pollution, Noise and Vibration at Workplaces №148. URL: https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/993_051#Text (date of application 22.11.2023).
10. Minimum requirements for safety and health protection when employees use personal protective equipment at the workplace. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z1494-18#Text> (date of application 22.11.2023).
11. Shmatkov H.G., Minkov Y.I. Assessment of atmospheric air pollution by dust emissions from stationary sources of industrial enterprises located in Dnipropetrovsk. *Ecology and nature management*, 2011. V. 14. P. 72–75.
12. Cheberyachko S.I., Cheberyachko Y.I., Radchuk D.I., Deryugin O.V., Klimov D.G., Sharovatova O.P., Gridyaev V.V. Personal protective equipment for respiratory organs: innovations to reduce the risk of occupational diseases. *Communal management of cities*, 2023. T 1. V. 175. P. 221-228.
13. C-TR-AIRACE Airace half mask CDUK. URL: http://cdukltd.co.uk/tools_detail.php?idTool=1129&idManufacturer=23&p=tools (date of application 20.11.2023).
14. WINDSTOPPER® Product Technologies/ WINDSTOPPER. URL: <http://www.windstopper.com/remote/Satellite/toc/TechnologyOfComfortFrameset/index> (date of application 20.11.2023).
15. Coffey C.C., Lawrence R.B., Zhuang Z., Campbell D.L., Jensen P.A., Myers W.R. Comparison of five methods for fit-testing N95 filtering-facepiece respirators. *Appl. Occup. Environ. Hyg*, 2002. Vol.17. P. 723-730.
16. Alma Maria Jennifer A. Gutierrez, Melissa D. Galang, Rosemary R. Seva, Michelle C. Lu, Diana Rose S. Ty. Designing an improved respirator for automotive painters. *International Journal of Industrial Ergonomics*, 2014. № 44. P. 131-139.
17. Zhuang Z., Bradtmiller B., Shaffer R.E. New respirator fit test panels representing the current U.S. civilian work force. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*. 2007. Vol 4. P. 647-659.
18. Groce D., Guffey S., Viscusi D.J. Three-dimensional facial parameters and principal component scores: Association with respirator fit. *Journal of the International Society for Respiratory Protection*, 2010. № 27(1). P. 1-15.
19. Zakharov I. Mutual enumeration of measurement errors and uncertainties. *Standardization, certification, quality*, 2005. №5. P. 49-56.

Gridiaiev Volodymyr, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University. ORCID: 0000-0001-7767-4490

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

Karpenko Anna, student of the department of metallurgical technologies, ecology and man-made safety, Zaporizhzhia National University. ORCID: 0000-0003-3504-0283

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

USE OF ANTHROPOMETRICAL DATA OF WORKERS FOR DESIGN OF INDIVIDUAL PROTECTION EQUIPMENT

Long-term work of workers in harmful and difficult working conditions leads to the occurrence of occupational diseases in them. The largest share among all known occupational diseases

caused by harmful and dangerous production factors is respiratory diseases. According to the regulations on labor protection and the collective agreement, the employer is obliged to provide the worker with personal protective equipment (PPE).

The work examines the main designs of personal respiratory protection equipment (PPE), and identifies their main structural elements. A study of the anthropometric dimensions of the face of 300 workers of the coke chemical industry (KHV) was conducted. It was determined that the most influential parameters of the face for determining the protective capacity of ZIZOD are: length and width of the face, as well as the length of the lips. When comparing the research results with the data of the LANL and NIOSH tables, 20% of the agreement of the sizes of the faces of the investigated workers with the data of the first table, LANL, and 88% with the data of the second table, NIOSH, was found. It has been established that the improvement of the NIOSH table will make it possible to carry out high-precision tests of ZIZOD in domestic research laboratories. The use of such NIOSH tables is expected to allow selection of a PPE with a 90% degree of protection.

On the basis of the ISO 16900-1:2020 standard "Respiratory protective devices – Methods of test and test equipment –Part 1: Determination of inward leakage" based on the standard dimensions of the Sheffield head mannequin used in determining the penetration coefficient of filtering half-masks, the face type of domestic workers was determined on KHV – medium/wide type. Recommended main directions for improving the design of PPE to ensure their protective capacity at a high level: to produce several standard sizes of half-masks, to create an adjustable obturator according to the anthropometric parameters of the workers.

Key words: harmful and dangerous factors, personal protective equipment, anthropometric parameters, respirator, half mask, penetration coefficient

Стаття надійшла до редакції 12.10.2023 р.

УДК 669.01-68.002.8

DOI <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-2-07>

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

Пазюк Михайло Юрійович, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0001-5424-0462

Єфанов Володимир Сергійович, PhD, доцент, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-6363-4081

Овчинникова Ірина Анатоліївна, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-4035-412X

МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СИСТЕМ ГІДРОЕНЕРГЕТИЧНОЇ УТИЛІЗАЦІЇ МЕТАЛУРГІЙНИХ ПІДПРИЄМСТВ

Для утилізації максимальної кількості потенційної енергії потоку вторинної води, яка відводиться від технологічного обладнання, і кількість якої залежить від топології таких джерел та конфігурації системи збору, необхідне створення математичної моделі останньої і оптимізація її структури та параметрів. Для прогнозування енергетичних характеристик потоку води, який буде поступати на гідротурбіну, зібрано статистичну інформацію щодо фактичного водоспоживання устаткуванням в системі оборотного циклу металургійного підприємства Запорізького регіону.

Встановлено, що умовою створення енергоефективних систем гідроенергоутилізації в умовах промислових підприємств є вибір їх структури на оптимізаційному рівні та визначення технічних характеристик її елементів, а також врахування режимів та специфіки водоспоживання технологічних агрегатів, від чого будуть залежати енергетичні показники реального сумарного водотоку, що надходить на гідротурбіну мікро-ГЕС.

В роботі розроблено математичну модель стохастичного генератора витрати вторинної води промислового металургійного підприємства, що дозволяє більш точно визначати параметри систем гідроенергетичної утилізації. Моделювання потоку технічної води виконано з урахуванням динамічного характеру водоспоживання на потреби охолодження технологічного обладнання. Для визначення закону розподілу випадкової величини витрати застосовано статистичні дані, отримані експериментальним шляхом. Встановлено, що експериментальні спостереження за витратою води найбільш точно описуються законом розподілу Пуассона з параметрами $\lambda = 4,12$ і $k = 1...14$. Для реалізації даного методу попередньо побудована автокореляційна функція витрати технічної води та визначено коефіцієнти b_k шляхом розв'язання системи рівнянь. Застосований підхід дозволяє створювати стохастичні генератори витрат вторинної води будь-якого металургійного підприємства на основі їх прогнозованих величин та розрахувати приблизний гідроенергетичний потенціал їх водотоку, виконати вибір параметрів необхідного обладнання.

Ключові слова: математична модель, система збору, гідроенергетичні ресурси, стохастичний генератор, математична статистика, закон розподілу випадкової величини.

Вступ. Проектування систем утилізації вторинних гідроенергетичних ресурсів промислових підприємств пов'язане з проведенням комплексу складних техніко-економічних розрахунків. Залежність вищезазначених систем від технологічного процесу підприємств призводить до нестационарності режимів роботи обладнання для гідроенергоутилізації, наслідком чого є недостатня визначеність його розрахункових параметрів, що використовуються при проектуванні.

Як відомо, основними складовими систем гідроенергетичної утилізації є: елементи збору води у вигляді трубопроводів і саме генеруюче обладнання – турбіна та генератор,

що обертається нею. Оскільки дане устаткування, зокрема, енергомодуль мікро-ГЕС, є досить дорогим, його слід вибирати таким чином, щоб уникнути недовантаженості електрогенератора. Не менш важливим є питання енергоефективності таких систем, які окрім того повинні забезпечувати економічно доцільне вироблення електричної енергії.

Постановка задачі. Кількість потенційної енергії водотоку, яку можна утилізувати, безпосередньо залежить від розосередження джерел вторинної води, що відводиться від технологічного обладнання, та конфігурації системи збору. Для створення оптимальної топології останньої необхідно синтезувати її математичну модель. Очевидно, що для цього, насамперед, необхідно визначити прогнозовані параметри результуючого потоку води, який буде поступати на гідротурбіну.

Як правило, режими споживання технічної води різні і визначаються видом технологічного процесу та самого устаткування, від якого вона відводиться. При цьому витрата рідини – процес нестационарний, оскільки параметри водотоку змінюються в залежності від ряду факторів, таких як: час доби та пори року, початкова температура рідини, послідовність в часі складових техпроцесу. Так, існують споживачі, добовий графік витрати води яких постійний і не залежить від динаміки техпроцесу, або змінюється у відповідності з жорсткою послідовністю, продиктованою виробничим циклом. Інші ж – мають випадковий (стохастичний) характер споживання. У результаті, однаковим циклом виробництва, одному і тому ж найменуванню обладнання відповідають різні величини витрат вторинної води.

Основна частина дослідження. Перелік обладнання цехів основного виробництва доцільно класифікувати по тому, як вони впливають на енергетичні параметри результуючого потоку вторинної води. Умовно їх можна розділити на три згадані вище типи: із незмінними в часі, стохастичними і жорстко прив'язаними до технологічного циклу витратами. Відповідні їм графіки представлені на рис. 1.

Очевидно, що у випадку постійної витрати вторинної води і коли вона циклічно змінюється у часі, прогнозування параметрів водотоку не є складним завданням. Однак, при стохастичному характері водоспоживання і водовідведення, необхідна розробка більш складного математичного інструмента визначення зазначених параметрів за відомими статистичними даними, одержаними на об'єкті гідроенергетичної утилізації.

Крім того, з урахуванням конфігурації систем гідроенергетичної утилізації, що створюються, важливу роль будуть мати параметри потоку, що безпосередньо поступає на гідротурбіну. Тобто, наприклад, на вхід останньої, при єдиному центрі збору для кількох джерел вторинної води буде подаватися вже сумарний потік невизначеної витрати і напору.

Крім того, з урахуванням конфігурації систем гідроенергетичної утилізації, що створюються, важливу роль будуть мати параметри потоку, що безпосередньо поступає на гідротурбіну. Тобто, наприклад, на вхід останньої, при єдиному центрі збору для кількох джерел вторинної води буде подаватися вже сумарний потік невизначеної витрати і напору. До того ж, необхідно враховувати, що технологічні агрегати, які, відповідно, і є джерелами води, як правило, розосереджені нерівномірно по території підприємства (цеху), по різному віддаленні від центру збору і мають відмінні один від одного габаритні розміри. Все вище перелічене призведе до невизначеності енергетичних характеристик реального сумарного водотоку, який для більш точного визначення енергоефективності систем гідроенергетичної утилізації потребує окремого моделювання.

Отже, звідси очевидно, що питання створення енергоефективних систем утилізації гідроенергетичних потенціалів промислових підприємств є досить складним, а вибір їх структури, визначення технічних характеристик елементів систем гідроенергетичної утилізації пов'язаний з проведенням великого обсягу взаємозалежних розрахунків. Для комплексного підходу до синтезу таких систем, необхідно, в першу чергу, розробити відповідні стохастичні генератори витрат вторинної води, що враховують специфіку і режими водоспоживання технологічних агрегатів, а також змоделювати реальний сумарний потік від кількох джерел вторинної води, що надходить на гідротурбіну мікро-ГЕС. Вище перелічене й повинно стати основою імітаційного математичного аналогу системи гідроенергетичної утилізації, що дозволить проводити відповідні обчислювальні дослідження та розрахунки.

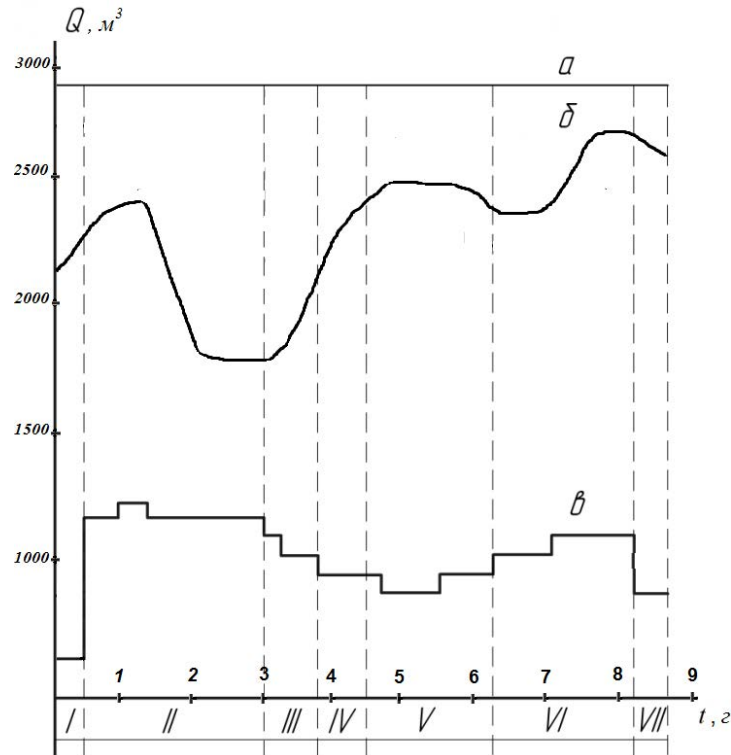


Рисунок 1 – Види графіків водоспоживання промислового обладнання
 $a - Q = \text{const}$; b – стохастичний процес водоспоживання; v – витрата охолоджуючої води, що відповідає режимам плавки в мартенівській печі (I – заправка печі; II – завалка сипучих матеріалів; III – прогрів завалених матеріалів; IV – заливка рідкого чавуну; V – плавлення; VI – доведення металу до заданого складу; VII – випуск сталі).

В роботі розроблено математичну модель (стохастичний генератор) вторинних водотоків з метою більш точного розрахунку параметрів систем утилізації гідроенергетичного потенціалу промислових підприємств. Моделювання потоку відпрацьованої технічної води з урахуванням динаміки водоспоживання конкретного устаткування може бути здійснено на основі статистичних даних, отриманих шляхом відповідних вимірювань. Періодичність останніх має бути достатньою для визначення законів розподілу розглядуваних випадкових величин і забезпечення достатньої точності подальшого прогнозування.

Для більш точного прогнозування величини витрати технічної води розроблений стохастичний генератор повинен враховувати коливання цієї витрати відповідно до закону її розподілу. Враховуючи наведену вище класифікацію джерел технічної води, таких генераторів може бути декілька. Однак, якщо у випадку сталості витрати і її жорсткій залежності від технологічного циклу створення вищезазначених генераторів не є складним, то в третьому випадку (при стохастичному характері споживання) синтез останнього вимагає додаткових розрахунків на основі вихідних статистичних даних. Алгоритм таких розрахунків можна реалізувати за відомою схемою [1] у послідовності, наведеній на рис. 2.

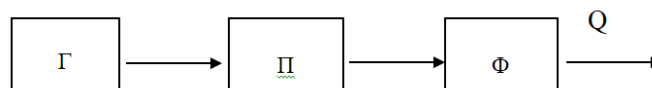


Рисунок 2 – Стохастичний генератор величини витрати технічної води

У блоці Г виробляється рівномірно розподілена некорельована випадкова величина в інтервалі (0,1). Π – перетворювач закону розподілу (з рівномірного в заданий).

Ф – фільтр, який перетворює некорельованої випадкову послідовність у корельовану із заданою автокореляційною функцією.

Як приклад наявності джерел вторинної води був розглянутий доменний цех ПАТ «Запоріжсталь», основним обладнанням якого є безперервно діючі доменні печі об'ємом 1513 м³, в яких проводиться виплавка чавуну з шихти. Вода в даному цеху витрачається на зволоження шихти, охолодження доменних печей і арматури повітрянагрівачів, а також на інші більш дрібні потреби. Зазначені заходи необхідні для збереження кладки печі і деталей, що працюють в зоні високих температур. Кількість води, необхідної для відведення теплоти в даному випадку може бути розраховано за загальновідомими методиками [2, 3, 4].

Водопостачання зазначеного цеху може бути однозонним або двозонним. При однозонному вся охолоджуюча вода подається в холодильники доменної печі під одним загальним напором, достатнім для того, щоб вона піднялася до найвищої із потрібних точок. При двозонному – вода для нижньої частини печі (розпар, заплечики, фурмена зона, горн і лещадь) подається під зниженим, а для верхньої – під підвищеним тиском. Останнім часом водопостачання великих доменних печей влаштовують за першою схемою.

Охолодження клапанів повітрянагрівачів (циліндричної споруди у вигляді металевого кожуха, заповненого спеціальною кладкою з вогнетривкої цегли) має на меті уберегти їх від руйнування відхідними газами і повітрям, нагрітими до температури 800 °С і більше. Основна кількість охолоджуючої технічної води, не отримавши специфічних забруднень зливається з холодильників печей і арматури повітрянагрівачів і надходить в оборотний цикл підприємства.

У табл. 1 наведені оброблені дані вимірів витрати технічної води на охолодження доменної печі № 5 вищевказаного підприємства за зимово-весняний період 2021 року, за якими побудований відповідний графік розподілу (рис. 3, а). Сезонними коливаннями витрати в даному випадку можна знехтувати з огляду на їх незначність, оскільки температура охолоджуючої води в даному проміжку часу практично незмінна. Загальна кількість замірів із періодичністю 1 година склало $i = 2616$.

Згідно [5-11], експериментальні спостереження за витратою води найбільш точно описуються законом розподілу Пуассона з відповідними параметрами λ і k :

$$P(k) = \frac{\lambda^k}{k!} \cdot e^{-\lambda}. \quad (1)$$

В результаті перевірки вказаної гіпотези за критерієм χ^2 було підтверджено відповідність отриманих значень цьому закону [11-13]. Параметри розподілу Пуассона у розглянутому випадку виявилися рівними: $\lambda = 4,12$ і $k = 1...14$ (рис. 3, б).

Таблиця 1 – Дані вимірів витрати технічної води на охолодження доменної печі

№ інтервалу	Витрата, м ³ /г	Кількість замірів
1	1550:1600	43
2	1601:1650	173
3	1651:1700	411
4	1701:1750	498
5	1751:1800	511
6	1801:1850	388
7	1851:1900	266
8	1901:1950	165
9	1951:2000	76
10	2001:2050	35
11	2051:2100	18
12	2101:2150	7
13	2151:2200	3
14	2201:2250	2



а)



б)

Рисунок 3 – Розподіл витрат води на охолодження печі

а) – експериментальні дані; б) – щільність ймовірності розподілу Пуассона витрат води з параметрами $\lambda = 4,12$ і $k = 1 \dots 14$.

Автокореляційна функція, що реалізується у блоці Ф, визначається за виразом [13]:

$$y(j) = \sum_{k=0}^m b_k E(j-k), j = 0; \pm 1; \pm 2; \dots, \quad (2)$$

де m – число інтервалів, що покривають час спаду автокореляційної функції випадкового процесу; b_k – коефіцієнти; $E(j-k)$ – стаціонарна одинична некорельована випадкова послідовність.

Для реалізації даного методу попередньо побудована автокореляційна функція витрати технічної води (рис. 4) і розраховані значення коефіцієнтів b_k шляхом розв'язання системи рівнянь:

$$R(0) = \sum_{k=0}^m b_k^2;$$

$$R(1) = \sum_{k=0}^m b_k b_{(k-1)}; \quad (3)$$

$$R(m) = b_n b_0,$$

де R_k – значення центрованої автокореляційної функції для відповідних $k = \overline{1, m}$.



Рисунок 4 – Автокореляційна функція витрати

Визначимо коефіцієнти b_k при автокореляціях $R_X(k)$:

$$\begin{aligned}
 R_X(k=0) &= b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 + b_4^2 + b_5^2 + b_6^2 + b_7^2 + b_8^2 + b_9^2 + b_{10}^2 + b_{11}^2 + b_{12}^2 + b_{13}^2 + b_{14}^2, \\
 R_X(k=1) &= b_1b_2 + b_2b_3 + b_3b_4 + b_4b_5 + b_5b_6 + b_6b_7 + b_7b_8 + b_8b_9 + b_9b_{10} + b_{10}b_{11} + b_{11}b_{12} + b_{12}b_{13} + b_{13}b_{14}, \\
 R_X(k=2) &= b_1b_3 + b_2b_4 + b_3b_5 + b_4b_6 + b_5b_7 + b_6b_8 + b_7b_9 + b_8b_{10} + b_9b_{11} + b_{10}b_{12} + b_{11}b_{13} + b_{12}b_{14}, \\
 R_X(k=3) &= b_1b_4 + b_2b_5 + b_3b_6 + b_4b_7 + b_5b_8 + b_6b_9 + b_7b_{10} + b_8b_{11} + b_9b_{12} + b_{10}b_{13} + b_{11}b_{14}, \\
 R_X(k=4) &= b_1b_5 + b_2b_6 + b_3b_7 + b_4b_8 + b_5b_9 + b_6b_{10} + b_7b_{11} + b_8b_{12} + b_9b_{13} + b_{10}b_{14}, \\
 R_X(k=5) &= b_1b_6 + b_2b_7 + b_3b_8 + b_4b_9 + b_5b_{10} + b_6b_{11} + b_7b_{12} + b_8b_{13} + b_9b_{14}, \\
 R_X(k=6) &= b_1b_7 + b_2b_8 + b_3b_9 + b_4b_{10} + b_5b_{11} + b_6b_{12} + b_7b_{13} + b_8b_{14}, \\
 R_X(k=7) &= b_1b_8 + b_2b_9 + b_3b_{10} + b_4b_{11} + b_5b_{12} + b_6b_{13} + b_7b_{14}, \\
 R_X(k=8) &= b_1b_9 + b_2b_{10} + b_3b_{11} + b_4b_{12} + b_5b_{13} + b_6b_{14}, \\
 R_X(k=9) &= b_1b_{10} + b_2b_{11} + b_3b_{12} + b_4b_{13} + b_5b_{14}, \\
 R_X(k=10) &= b_1b_{11} + b_2b_{12} + b_3b_{13} + b_4b_{14}, \\
 R_X(k=11) &= b_1b_{12} + b_2b_{13} + b_3b_{14}, \\
 R_X(k=12) &= b_1b_{13} + b_2b_{14}, \\
 R_X(k=13) &= b_1b_{14}.
 \end{aligned}$$

У табл. 2 наведені значення коефіцієнтів b_k при $k = \overline{0,13}$, які були отримані шляхом розв'язання системи рівнянь у середовищі Mathcad.

Таблиця 2 – Коефіцієнти b_k автокореляційної функції

k	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
b_k	0,241	0,031	0,128	0,154	0,38	0,11	0,52	0,33	1,03	0,01	1,89	2,17	2,04	1,29

Висновок. Таким чином можна синтезувати стохастичні генератори витрат за всіма джерелами вторинної води металургійного підприємства на основі їх прогнозованих величин, попередньо оцінити потужність сумарного водотоку і зробити вибір необхідного гідроенергетичного обладнання [14]. Проведені дослідження є черговим етапом зі створення методики синтезу систем утилізації гідроенергетичного потенціалу промислових підприємств.

Бібліографічний перелік

1. M. Matsumoto, T. Nishimura. Mersenne twister: A 623-dimensionally equidistributed uniform pseudorandom number generator (англ.) // ACM Trans. on Modeling and Computer Simulations : journal. 2017. Айрапетян Т. С. Водне господарство промислових підприємств: навч. посібник Харків: ХНАМГ, 2010. 280 с. ISBN 978-966-695-162-8
2. Запольский А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води: Підручник. Київ: Вища школа, 2005. 671 с. ISBN 966-642-234-4
3. Корн М. Довідник по математиці (для науковців та інженерів). Москва: Наука, 1974. 832 с.
4. Вступ до планування оптимального експерименту: Навч. посібн. для студ. спец. 092502 – Комп'ютерно-інтегровані технологічні процеси і виробництва / Укладачі: Г. О. Статюха, Д. М. Складаний, О. С. Бонаренко. Київ: ІВЦ «Політехніка», 2011. 117 с.
5. Теорія планування експериментів: Виконання розрахунково-графічної роботи: навч. посіб. для студ. спеціальності 131 «Прикладна механіка», спеціалізації «Технологія машинобудування» / С.М. Лапач; КПІ ім. Ігоря Сікорського. Електронні текстові данні (1 файл: 3,31 Мбайт). Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2020. 86 с. URL: https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/38858/1/TOE_RHR.pdf (дата звернення 01.12.2023)
6. Бідюк П. І., Терентьев О. М., Просьянкіна-Жарова Т. І. Прикладна статистика. Київ: НТУУ «КПІ», 2012. 510 с. ISBN 978-966-2748-73-4
7. Бобик О. І., Берегова Г. І., Копитко Б. І. Теорія ймовірностей і математична статистика. Київ: Професіонал, 2007. 560 с.
8. Коваленко І. П. Математична статистика. Київ: Видавничий Дім «Слово», 2012. 496 с.
9. Бідюк П. І., Половцев О. В. Аналіз та математичне моделювання економічних процесів перехідного періоду, Київ, НТУУ «КПІ», 1999. 230с.

10. Основи теорії відносності: навч. посіб. / М.Ш. Певзнер. Донецьк: ДВНЗ «Національний гірничий університет», 2013. 134 с.
11. Руденко В. М. Математична статистика. Навч. посіб. Київ: Центр учбової літератури, 2012. 304 с. ISBN 978-611-01-0277-3
12. Анісімов В. В., Черняк О. І. Математична статистика. Київ: МП «Леся», 1995. 105 с. ISBN 5-7707-8786-4.
13. Лукомский Ф. И. Теория корреляции и її застосування до аналізу виробництва: учеб. для вузов. Москва: Госстатиздат, 1958. 120 с.
14. Коваленко В. Л. К вопросу прогнозирования расходов вторичных водотоков промышленных предприятий / В. Л. Коваленко, Ю. Г. Качан // *Відновлювана енергетика*. 2009. № 3. С. 45–48.

References

1. M. Matsumoto, T. Nishimura. Mersenne twister: A 623-dimensionally equidistributed uniform pseudorandom number generator (English) // *ACM Trans. on Modeling and Computer Simulations: journal*. 2017. Hayrapetyan T. S. Water management of industrial enterprises: training. manual Kharkiv: KhNAMG, 2010. 280 p. ISBN 978-966-695-162-8
2. Zapolsky A. K. Water supply, drainage and water quality: Textbook. Kyiv: Higher School, 2005. 671 p. ISBN 966-642-234-4
3. Korn M. Handbook of mathematics (for scientists and engineers). Moscow: Nauka, 1974. 832 p.
4. Introduction to optimal experiment planning: Training. manual for students special 092502 – Computer-integrated technological processes and production / Compilers: G. O. Statyukha, D. M. Skladanniy, O. S. Bonarenko. Kyiv: Polytechnic Institute, 2011. 117 p.
5. Theory of experiment planning: Performing calculation and graphic work: teaching. manual for students specialty 131 "Applied Mechanics", specialization "Mechanical Engineering Technology" / S.M. Lapach ; KPI named after Igor Sikorsky. Electronic text data (1 file: 3.31 MB). Kyiv: KPI named after Igor Sikorsky, 2020. 86 p. URL: https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/38858/1/TOE_RHR.pdf (access date 12/01/2023)
6. Bidyuk P. I., Terentiev O. M., Prosyankina-Zharova T. I. Applied statistics. Kyiv: NTUU "KPI", 2012. 510 p. ISBN 978-966-2748-73-4
7. Bobyk O. I., Berehova G. I., Kopytko B. I. Probability theory and mathematical statistics. Kyiv: Professional, 2007. 560 p.
8. Kovalenko I. P. Mathematical statistics. Kyiv: Slovo Publishing House, 2012. 496 p.
9. Bidyuk P. I., Polovtsev O. V. Analysis and mathematical modeling of economic processes of the transition period, Kyiv, NTUU "KPI", 1999. 230p.
10. Basics of the theory of relativity: teaching. manual / M.Sh. Pevzner. Donetsk: National Mining University "National Mining University", 2013. 134 p.
11. Rudenko V. M. Mathematical statistics. Education manual Kyiv: Center for Educational Literature, 2012. 304 p. ISBN 978-611-01-0277-3
12. Anisimov V.V., Chernyak O.I. Mathematical statistics. Kyiv: MP "Lesya", 1995. 105 p. ISBN 5-7707-8786-4.
13. Lukomsky F. I. Correlation theory and its application to production analysis: учеб. for universities. Moscow: Gosstatizdat, 1958. 120 p.
14. Kovalenko V. L. To the question of forecasting the consumption of secondary water streams of industrial enterprises / V. L. Kovalenko, Yu. G. Kachan // *Renewable energy*. 2009. No. 3. P. 45-48.

Viktor Kovalenko, associate professor, doctor of technical sciences, Zaporizhzhia national university. ORCID: 0000-0001-5950-4412

Mikhailo Paziuk, professor, doctor of technical sciences, Zaporizhzhia national university. ORCID: 0000-0001-5424-0462

Vladimir Yefanov PhD, associate professor, Zaporizhzhia national university. ORCID: 0000-0002-6363-4081

Iryna Ovchynnykova, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia national university. ORCID: 0000-0002-4035-412X

MATHEMATICAL MODELING OF METALLURGICAL ENTERPRISES HYDRO-ENERGY UTILIZATION SYSTEMS

To utilize the maximum amount of potential energy of the flow of secondary water, which is diverted from technological equipment, and the amount of which depends on the topology

of such sources and the configuration of the collection system, it is necessary to create a mathematical model of the latter and optimize its structure and parameters. In order to predict the energy characteristics of the water flow that will flow to the hydro turbine, statistical information on the actual water consumption by the equipment in the system of the reversible cycle of the metallurgical enterprise of the Zaporizhzhia region was collected.

It has been established that the condition for the creation of energy-efficient hydropower utilization systems in the conditions of industrial enterprises is the selection of their structure at the optimization level and the determination of the technical characteristics of its elements, as well as taking into account the modes and specifics of water consumption of technological units, which will depend on the energy indicators of the real total water flow entering the hydro turbine micro hydropower plant.

The paper developed a mathematical model of a stochastic generator of secondary water consumption of an industrial metallurgical enterprise, which allows to more accurately determine the parameters of hydropower utilization systems. The modeling of the flow of technical water is performed taking into account the dynamic nature of water consumption for the needs of cooling technological equipment. Statistical data obtained experimentally were used to determine the distribution law of the random amount of expenditure. It has been established that experimental observations of water consumption are most accurately described by the Poisson distribution law with parameters $\lambda = 4,12$ і $k = 1...14$. For the implementation of this method, the autocorrelation function of technical water consumption is preliminarily constructed and the coefficients b_k are determined by solving the system of equations. The applied approach makes it possible to create stochastic generators of secondary water consumption of any metallurgical enterprise based on their predicted values and to calculate the approximate hydropower potential of their watercourse, to select the parameters of the necessary equipment.

Key words: mathematical model, collection system, hydropower resources, stochastic generator, mathematical statistics, random variable distribution law.

Стаття надійшла до редакції 25.10.2023 р.

Овчинникова Ірина Анатоліївна, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-4035-412X

Пазюк Михайло Юрійович, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0001-5424-0462

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

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

УПРАВЛІННЯ РОЗПОДІЛОМ АГЛОМЕРАЦІЙНОЇ ШИХТИ ЗА ВИСОТОЮ ШАРУ НА АГЛОСТРІЧЦІ ПРИ РІЗНИХ УМОВАХ ЗАВАНТАЖЕННЯ

Стаття присвячена проблемі управління розподілом агломераційної шихти за висотою шару на аглострічці під час її завантаження. Визначається, що сегрегація частинок сипкого матеріалу впливає на ключові параметри, такі як газопроникність та розподіл палива в шарі агломераційної шихти, завантаженої на аглострічку, і, в результаті, на якість готового агломерату. Задача вирішення цього завдання ставиться у знаходженні розподілу класів крупності агломераційної шихти за висотою шару без сегрегації та із сегрегацією.

У роботі використано моделі, описані в інших дослідженнях авторів роботи, для визначення розподілу класів крупності за висотою шару агломераційної шихти. Налаштування моделі здійснюється на основі експериментальних даних та параметрів завантажувального пристрою. Наведена схема чисельного експерименту щодо оцінки впливу параметрів завантажувального вузла на розподіл фракцій аглошихти за висотою шару на аглоленті. Результати розрахунків для конкретних підприємств підтверджують адекватність моделі.

Дослідження також вказує на вплив параметрів завантажувального пристрою та властивостей агломераційної шихти на розподіл фракцій за висотою шару. Зміна середнього діаметра часток матеріалу, кута нахилу та довжини завантажувального лотка впливає на сегрегацію у шарі шихти. Результати моделювання вказують, що зміна середнього діаметра часток матеріалу має істотний вплив на розподіл класів крупності агломераційної шихти у порівнянні із впливом зміни довжини завантажувального лотка.

Стаття вирішує проблему управління структурою шару агломераційної шихти на аглострічці шляхом зміни параметрів завантажувального пристрою, зокрема, кута нахилу. Результати вказують на ефективність зміни кута нахилу для керування сегрегацією частинок матеріалу за умови стабілізації його середнього діаметру.

Ключові слова: агломерація, агломераційна шихта, аглострічка, сегрегація, шар шихти, моделювання, класи крупності, управління, завантажувальний пристрій, кут нахилу завантажувального лотка.

Вступ. При завантаженні агломераційної шихти на аглострічку спостерігається сегрегація частинок матеріалу за висотою шару, яка впливає на такі найважливіші параметри, як газопроникність і розподіл палива в ньому.

Завдання знаходження розподілу класів крупності агломераційної шихти за висотою шару на аглострічці можна звести до завдання розрахунку фракційного складу сипкого матеріалу без сегрегації. Для цього необхідно розглядати шар шихти на аглострічці як сукупність горизонтів, фракційний склад яких можна визначити незалежно від інших згідно з методикою, описаною у [1].

Методика експерименту. Спільне використання моделей, описаних у [1, 2] (рис. 1), дає можливість визначити розподіл класів крупності за висотою шару агломераційної шихти по аглоленті.

Налаштування даної моделі виконується на основі експериментальних даних та відомостей про параметри завантажувального пристрою: тип живильника, кута нахилу та довжину завантажувального лотка. Налаштування полягає у знаходженні такого значення параметрів, для яких помилка моделювання буде мінімальною.

Алгоритм налаштування моделі збігається з алгоритмом налаштування моделі, яка використовується в [3] для ідентифікації гранулометричних характеристик агломераційної шихти з урахуванням особливостей її переробки.

Відмінність полягає в тому, що коефіцієнт K знаходиться для кожного з горизонтів шару. При налаштуванні моделі, сумарна помилка моделювання знаходиться за формулою:

$$e = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n \sqrt{(\Phi_{ijp} - \Phi_{ijs})^2}$$

де k – кількість зон шару; n – кількість фракцій; Φ_{ijp} – розрахункові значення вмісту фракції i у горизонті шару j , %; Φ_{ijs} – експериментальні значення вмісту фракції i у горизонті шару j , %.

Результати та їх обговорення. Вихідними даними для розрахунку розподілу фракцій за висотою шару є загальна кількість матеріалу, середній діаметр частинок матеріалу, коефіцієнт зміни середнього діаметра частинок сипкого матеріалу в процесі його розсіву K , отриманий при налаштуванні моделі, середні діаметри часток фракцій, для яких виконується розрахунок, середні діаметри часток у кожному з горизонтів шару, розраховані згідно з методикою, описаною в [2]. Розглянемо процес розрахунку розподілу класів крупності за висотою шару для деяких підприємств. Значення коефіцієнта K та дані про помилку моделювання наведено у таблиці 1. У таблицях 2, 3 та 4 наведено результати розрахунків для умов комбінату «Запоріжсталь» (агломашина № 2 та № 4).

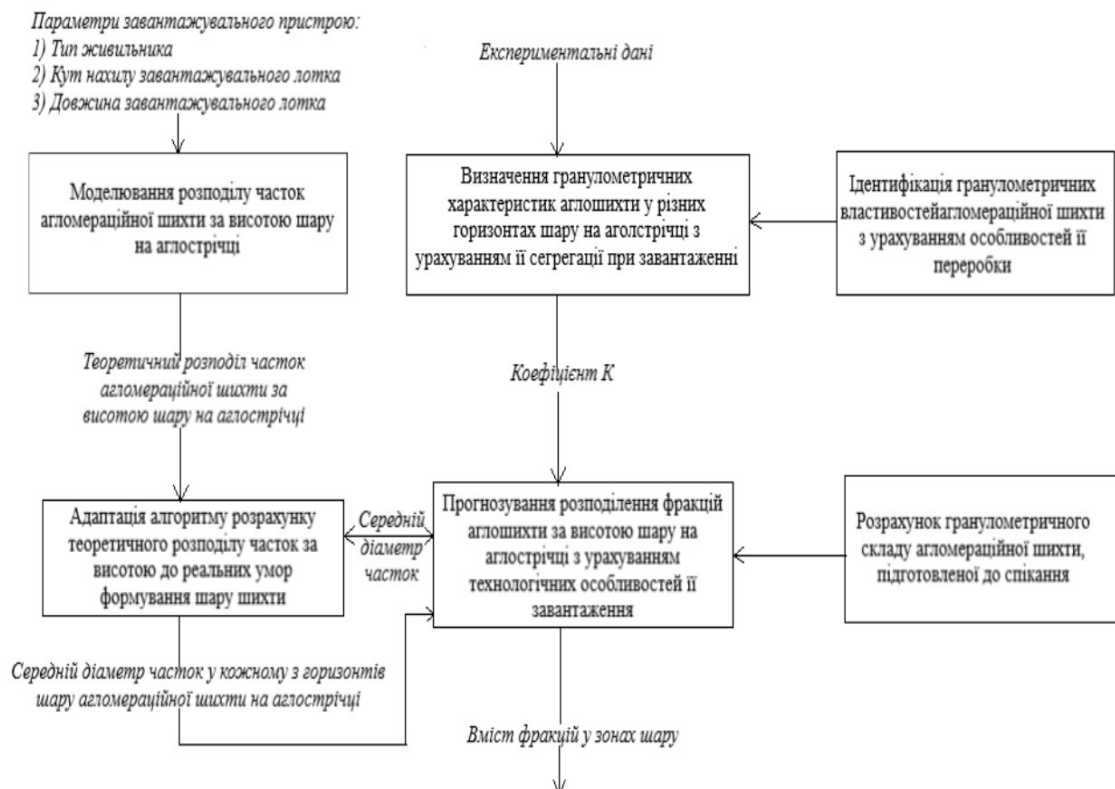


Рисунок 1 – Алгоритм розрахунку розподілення фракцій шихти за висотою шару на аглострічці

Таблиця 1 – Значення коефіцієнту зміни середнього діаметра часток сипкого матеріалу в процесі його розсівання К і помилки моделювання для умов ПАТ «Запоріжсталь»

Агломашина	К	Середньоквадратичне відхилення, %		
		Середн.	Мін.	Макс.
Агломашина №2	0,34	0,644	0,016	2,083
Агломашина №4	0,48	1,567	0,027	5,109

Таблиця 2 – Моделювання розподілу фракцій висотою шару на аглострічці. ПАТ «Запоріжсталь», агломашина №2

Характеристика шару		Середній діаметр часток фракції, мм				
		1,5	4,5	8	11	13
Експеримент						
Горизонт шару	1	9,53	3,7	2,02	0,6	0,82
	2	8,87	4,3	1,92	0,5	1,08
	3	8,48	4	2,15	0,58	1,45
	4	6,85	5,05	2,33	0,6	1,83
	5	5,98	5	2,63	0,73	2,32
	6	5,23	4,25	2,62	1,58	2,98
Моделювання						
Горизонт шару	1	9,55	3,16	2,13	1,21	0,62
	2	8,20	3,76	2,53	1,43	0,74
	3	7,50	4,07	2,74	1,55	0,80
	4	6,78	4,39	2,96	1,68	0,86
	5	6,57	4,49	3,02	1,71	0,88
	6	6,39	4,56	3,07	1,74	0,90
Середньоквадратичне відхилення, %						
Горизонт шару	1	0,01552	0,53657	0,10942	0,60667	0,19838
	2	0,66998	0,53886	0,61176	0,93467	0,34093
	3	0,97764	0,07107	0,59039	0,97288	0,65003
	4	0,06921	0,65839	0,62615	1,07515	0,96704
	5	0,58943	0,51450	0,38936	0,98097	1,43859
	6	1,16384	0,31350	0,45186	0,16072	2,08326

Таблиця 3 – Моделювання розподілу фракцій висотою шару на аглострічці. «Запоріжсталь», агломашина № 4

Характеристика шару		Середній діаметр часток фракції, мм		
		1,5	4,5	10
Експеримент				
Горизонт шару	1	14,2	1,7	0,8
	2	10	5	1,7
	3	7,5	5,8	3,4
	4	5,7	6	5
	5	4,2	5,5	7
	6	2,5	3,8	10,4
Моделювання				
Горизонт шару	1	10,87	3,01	2,78
	2	8,65	4,17	3,85
	3	7,40	4,82	4,45
	4	6,31	5,39	4,97
	5	5,97	5,56	5,13
	6	5,64	5,73	5,29
Середньоквадратичне відхилення, %				

Продовження таблиці 3

Характеристика шару		Середній діаметр часток фракції, мм		
		1,5	4,5	10
Горизонт шару	1	3,32540	1,31189	1,98021
	2	1,35049	0,83108	2,14823
	3	0,09729	0,98274	1,04670
	4	0,60709	0,61302	0,02740
	5	1,76997	0,06228	1,86559
	6	3,14307	1,93227	5,10868

Результати розрахунків показують, що модель є адекватною і може бути використана для розрахунку розподілу класів крупності агломераційної шихти по висоті шару шихти на аглострічці. Помилка моделювання для кожної з фракцій не перевищує 5,1%, в середньому помилка дорівнює 0,99%.

Для вирішення завдання формування структури шару агломераційної шихти на аглоленті необхідно знати, яким чином технологічні параметри завантажувальних вузлів агломашин і властивості самої шихти впливають на розподіл фракцій по висоті шару. Такими параметрами є тип живильника, кут нахилу і довжина завантажувального лотка, середній діаметр частинок шихти. Для оцінки впливу цих параметрів на розподіл фракцій агломераційної шихти по висоті шару на аглострічці проведено чисельний експеримент, схема якого представлена в таблиці 5. Експеримент виконаний для умов комбінату «Запоріжсталь», агломашина №2 (вібраційний живильник) та агломашина № 4 (барабанный живильник).

Таблиця 4 – Схема чисельного експерименту щодо оцінки впливу параметрів завантажувального вузла на розподіл фракцій агломераційної шихти за висотою шару на аглоленті

Вимірюваний параметр	Середній діаметр часток, мм	Кут нахилу завантажувального лотка, град	Довжина завантажувального лотка, м	Висота шару на аглострічці, м
Середній діаметр часток	4,7	45	1	0,4
	4,8	45	1	0,4
	4,9	45	1	0,4
	5,0	45	1	0,4
Кут нахилу завантажувального лотка	4,7	45	1	0,4
	4,7	46	1	0,4
	4,7	47	1	0,4
	4,7	48	1	0,4
	4,7	49	1	0,4
	4,7	50	1	0,4
Довжина завантажувального лотка	4,7	45	1	0,4
	4,7	45	1,1	0,4
	4,7	45	1,2	0,4
	4,7	45	1,3	0,4

Для оцінки впливу параметрів завантажувального пристрою та властивостей агломераційної шихти на розподіл її класів крупності по висоті шару на аглострічці, виділяється 3 горизонти шару: верхній, середній і нижній. У таблицях 5 і 6 наведено зміни вмісту фракцій у кожному з горизонтів шару при зміні параметрів моделі, наведених у таблиці 5.

Таблиця 5 – Оцінка впливу параметрів завантажувального пристрою на розподіл фракцій по висоті шару на аглострічці. ПАТ «Запоріжсталь», агломашина № 2

Параметр	Горизонт шару	Фракція, мм				
		1,5	4,5	8	11	13
α	Верхній	3,85	-1,71	-1,15	-0,65	-0,34
	Середній	1,47	-0,65	-0,44	-0,25	-0,13
	Нижній	-4,30	1,91	1,29	0,73	0,38
l	Верхній	4,21	-1,87	-1,26	-0,71	-0,37
	Середній	1,79	-0,79	-0,53	-0,30	-0,16
	Нижній	-4,36	1,94	1,30	0,74	0,38
d_{cp}	Верхній	2,64	-1,17	-0,79	-0,45	-0,23
	Середній	-0,47	0,21	0,14	0,08	0,04
	Нижній	-5,92	2,63	1,77	1,00	0,52

Таблиця 6 – Оцінка впливу параметрів завантажувального пристрою на розподіл фракцій по висоті шару на аглоленті. ПАТ «Запоріжсталь», агломашина № 4

Параметр	Горизонт шару	Фракція, мм		
		1,5	4,5	10
α	Верхній	5,30	-2,76	-2,54
	Середній	2,10	-1,09	-1,01
	Нижній	-3,73	1,94	1,79
l	Верхній	5,51	-2,87	-2,65
	Середній	2,52	-1,31	-1,21
	Нижній	-3,93	2,04	1,89
d_{cp}	Верхній	2,33	-1,21	-1,12
	Середній	-0,63	0,33	0,30
	Нижній	-5,82	3,05	2,78

Як видно з таблиць 5 та 6, збільшення середнього діаметру часток матеріалу, кута нахилу і довжини завантажувального лотка призводять до посилення сегрегації у шарі. При цьому зміна перерахованих вище параметрів має найбільший вплив на вміст фракції 1,5 мм у верхньому і нижньому горизонтах шару, в середньому горизонті шару фракційний склад матеріалу змінюється незначно.

Як показують результати моделювання, зміна середнього діаметра часток матеріалу при незмінних параметрах завантажувального лотка надає істотний вплив на розподіл класів крупності агломераційної шихти по висоті шару на аглострічці.

Зміна середнього діаметра часток матеріалу відбиває зміну його гранулометричного складу. В умовах комбінату «Запоріжсталь» підготовлена до спікання шихта містить близько 44% фракції 1,5 мм. Тому, зміна середнього діаметра часток найбільш впливає на вміст саме цієї фракції. Як показують результати моделювання, збільшення середнього діаметра часток агломераційної шихти призводить до незначного збільшення вмісту фракції 1,5 мм у верхньому горизонті шару, в нижньому горизонті вміст цієї фракції різко падає. Зміст інших фракцій змінюються незначно.

Як видно з результатів моделювання, збільшення кута нахилу та довжини завантажувального лотка призводять до збільшення вмісту фракції 1,5 мм у верхньому горизонті шару зі зниження вмісту цієї фракції в нижньому горизонті. Розподіл решти фракцій за висотою шару змінюється незначно.

Для порівняння впливу різних параметрів на сегрегацію агломераційної шихти за висотою шару на аглострічці використовують наступні безрозмірні коефіцієнти чутливості сегрегації до зміни параметра процесу:

$$C_i = \frac{\Delta\Phi_{ij}}{\Delta\Pi_i},$$

де C_i – коефіцієнт чутливості до зміни i -го параметру; $\Delta\Phi_{ij}$ – зміна вмісту i -ї фракції у j -му шарі, %; $\Delta\Pi_i$ – зміна параметра завантажувального пристрою або матеріалу, %.

Результати розрахунку коефіцієнта C_i для агломашин № 2 та № 4 комбінату

«Запоріжсталь» наведено на рис. 2–4. Символом \diamond позначено значення коефіцієнту C_i для верхнього горизонту шару, символом \square – для середнього, символом Δ – для нижнього.

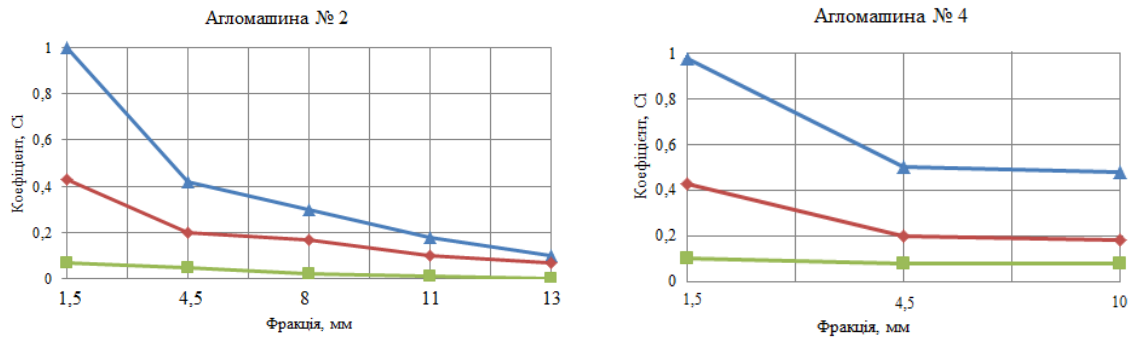


Рисунок 2 – Чутливість сегрегації до зміни середнього діаметра частинок агломераційної шихти

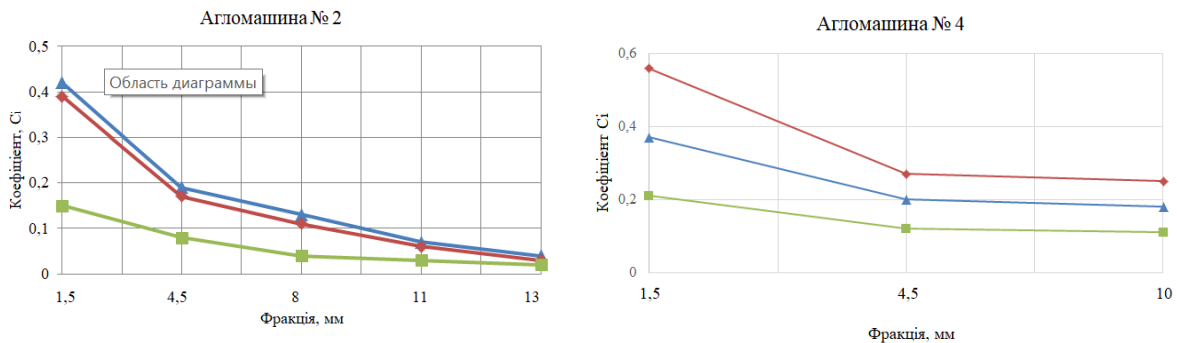


Рисунок 3 – Чутливість сегрегації до зміни кута нахилу завантажувального лотка

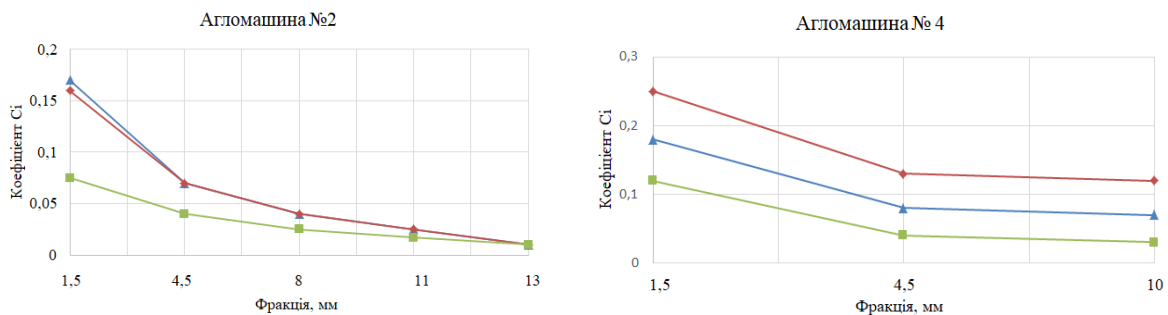


Рисунок 4 – Чутливість сегрегації до зміни довжини завантажувального лотка

Висновки. Порівняння залежностей, наведених на рис. 8–10 показує, що як для барабанного, так і для вібраційного живильників найбільший вплив на сегрегацію в шарі агломераційної шихти на аглострічці надає зміна середнього діаметра часток матеріалу.

Зміна кута нахилу завантажувального лотка значно впливає на сегрегацію в шарі агломераційної шихти на аглострічці, в той час як зміна довжини завантажувального лотка мало впливає на сегрегацію в шарі.

Таким чином, найбільш ефективно керувати структурою шару агломераційної шихти на аглострічці можна зміною кута нахилу завантажувального лотка. При цьому необхідно стабілізувати середній діаметр частинок матеріалу для мінімізації його впливу на процес сегрегації частинок по висоті шару.

Бібліографічний перелік

1. Пожуев В. И., Пазюк М. Ю., Пазюк Ю. М., Барищенко Е. Н., Лимаренко Ю. А. Влияние параметров загрузочного устройства агломерационной машины на распределение топлива по высоте слоя на аглоленте. *Металлургия*. Запоріжжє : ЗГИА, 2009. Вып. 19. С. 5-11.

2. Пожуев В. И., Пазюк Ю. М. Алгоритм расчета структуры полидисперсных железорудных материалов на спекательных тележках агломашины. Збірник наукових праць Кіровоградського державного технічного університету. Кіровоград : КНТУ, 2004. Вип. 15. С. 176-182.

3. Пазюк М. Ю., Пазюк Ю. М., Іванов В. І., Шаповаленко В. В. Методи оцінки гранулометричного складу залізовмісних сипких матеріалів. *Металургія* : праці ЗДІА. Запоріжжя : ЗДІА, 2011. Вип. 23. С. 5-12.

4. Пожуев В. И., Пазюк М. Ю., Пазюк Ю. М. Совершенствование конструкции загрузочного лотка агломашины. *Металлургия*. Запорожье : ЗГИА, 2003. Вып. 8. С. 28-31.

References

1. Pozhuev V. I., Paziuk M. Yu., Paziuk Yu. M., Barishenko E. N., Limarenko Yu. A. Influence of parameters of the agglomerating machine loading device on the fuel distribution along the height of the layer on the agglomerate conveyor. *Metallurgy*. Zaporizhia: ZGIA, 2009. Issue 19. P. 5-11.

2. Pozhuev V. I., Paziuk Yu. M. Algorithm for calculating the structure of polydisperse iron ore materials on sintering carts of an agglomeration machine. Collection of scientific works of Kirovohrad State Technical University. Kirovohrad: KSTU, 2004. Issue 15. P. 176-182.

3. Paziuk M. Yu., Paziuk Yu. M., Ivanov V. I., Shapovalenko V. V. Methods for evaluating the granulometric composition of iron-containing bulk materials. *Metallurgy: Works of ZDIA*. Zaporizhia: ZDIA, 2011. Issue 23. P. 5-12.

4. Pozhuev V. I., Paziuk M. Yu., Paziuk Yu. M. Improvement of the design of the agglomeration machine loading chute. *Metallurgy*. Zaporizhia: ZGIA, 2003. Issue 8. P. 28-31.

Ovchynnykova Iryna, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia national university, ORCID: 0000-0002-4035-412X

Paziuk Mikhailo, professor, doctor of technical sciences, Zaporizhzhia national university, ORCID: 0000-0001-5424-0462

Barishenko Olena, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia national university, ORCID: 0000-0002-6642-6341

Kovalenko Viktor, associate professor, doctor of technical sciences, Zaporizhzhia national university, ORCID: 0000-0001-5950-4412

CONTROL OF AGGLOMERATE DISTRIBUTION BY LAYER HEIGHT ON THE AGGLOMERATING CONVEYOR UNDER DIFFERENT LOADING CONDITIONS

The article addresses the issue of managing the distribution of agglomerate charge by the height of the layer on the agglomerating conveyor during its loading. It is noted that the segregation of material particles affects key parameters such as gas permeability and fuel distribution within the layer. The task of solving this problem is formulated as finding the distribution of size classes of agglomerate charge by the height of the layer without segregation.

The article utilizes models described in other studies to determine the distribution of size classes by the height of the agglomerate charge layer. The model is calibrated based on experimental data and loading device parameters. Calculation results for specific enterprises confirm the adequacy of the model, where the modeling error does not exceed 5.1%.

The research also highlights the influence of loading device parameters and properties of the agglomerate charge on the distribution of fractions by height. Changes in the average particle diameter, tilt angle, and length of the loading chute affect segregation within the layer. Modeling results indicate that altering the average particle diameter significantly impacts the distribution of size classes in the agglomerate charge.

The article addresses the challenge of managing the structure of the agglomerate charge layer on the agglomerating conveyor by altering loading device parameters, particularly the tilt angle. Results suggest the effectiveness of changing the tilt angle to control particle segregation.

Key words: agglomeration, sintering charge, agglomeration, segregation, charge ball, modeling, size classes, control, innovative device, cutting of the innovative tray.

Меліхова Тетяна Олегівна, професор, доктор економічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-9934-8722

Макаренко Андрій Петрович, професор, доктор економічних наук, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-9576-928X

Меліхов Євгеній Валентинович, асистент, Запорізький національний університет. ORCID: 0000-0002-9856-9291

Скачкова Ксенія Євгеніївна, здобувач, Київський національний університет культури

МОНІТОРИНГ ФІНАНСОВОГО СТАНУ ПАТ «ЗАПОРІЖСТАЛЬ» ЯК МЕХАНІЗМ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ УПРАВЛІННЯ

Металургія є базовою галуззю промисловості та відіграє вагомую роль в економіці України як постачальник основних конструкційних матеріалів і індикатор соціально-економічного розвитку країни. Тому тема дослідження дуже актуальна для економіки України.

В Україні металургія, з одного боку, залишається одним з основних видів промислової діяльності, забезпечуючи до 16% загального обсягу реалізованої промислової продукції, п'яту частину товарного експорту і понад 10 млрд дол. експортної виручки, понад 200 тис. робочих місць і близько 10% в загальній середньооблікової чисельності штатних працівників в промисловості, що робить її стратегічно важливою для майбутнього розвитку вітчизняної економіки.

Проаналізовано стан і тенденції розвитку металургії в Україні. Основними проблемами металургійної галузі України є: зниження частки внутрішнього ринку України в світовому обсязі споживання готової металопродукції, зростання експорту, що пов'язано з надлишком сталевих продукції на внутрішньому ринку, відсутність інновацій в металургійній галузі, низька інвестиційна активність.

У якості об'єкта дослідження обрано промислове підприємство ПАТ «Запоріжсталь», основним видом діяльності якого є виробництво чавуну, сталі та феросплавів. Іншими видами діяльності також є: неспеціалізована оптова торгівля продуктами харчування, напоями та тютюновими виробами, оптова торгівля металами та металевими рудами, вантажний залізничний транспорт. ПАТ «Запоріжсталь» входить до міжнародного металургійного холдингу «Метінвест».

На підставі фінансового аналізу дані наступні пропозиції для розвитку металургійних підприємств України: залучення іноземних інвесторів; залучення додаткових грошових потоків засновників через перегляд дивідендної політики виплат; модернізація основних виробничих фондів; перегляд асортименту продукції; зниження ставок оподаткування для металургійної продукції при споживанні на внутрішньому ринку; застосування сучасних технологій виробництва; скорочення продажу на експорт сировини і напівфабрикатів.

Ключові слова: фінансовий аналіз, управління підприємствами, фінансовий стан, металургійна галузь, ефективність металургійні підприємства.

Вступ. Металургія, традиційно є базовою галуззю промисловості та відіграє вагомую роль в економіці України як постачальник основних конструкційних матеріалів і індикатор соціально-економічного розвитку країни. На частку металургійного комплексу в Україні припадає відповідно високий відсоток загального обсягу реалізованої промислової продукції. Тому тема дослідження дуже актуальна для економіки України.

Розгляду питань фінансового аналізу сприяли роботи наступних вчених таких, як: Амоша О.І., Мушнікова С., Никифорова В., Скварка Ю., Фурдичко Л. та інших.

Постановка завдання. Мета роботи – провести фінансовий аналіз найбільшого підприємства металургійної галузі України, а також надати пропозиції щодо їх удосконалення.

Реалізація мети роботи зумовила необхідність виявлення та розв'язання наступного комплексу завдань:

- проаналізувати стан і тенденції розвитку металургії в Україні;
- провести фінансовий аналіз найбільшого підприємства металургійної галузі України.

Результати дослідження. В Україні металургія, з одного боку, залишається одним з основних видів промислової діяльності, забезпечуючи до 16% загального обсягу реалізованої промислової продукції, п'яту частину товарного експорту і понад 10 млрд дол. експортної виручки, понад 200 тис. робочих місць і близько 10% в загальній середньооблікової чисельності штатних працівників в промисловості, що робить її стратегічно важливою для майбутнього розвитку вітчизняної економіки.

Динаміка кількості підприємств галузі та обсягу реалізованої продукції представлена на рисунках 1 і 2 відповідно, складених на підставі [2].

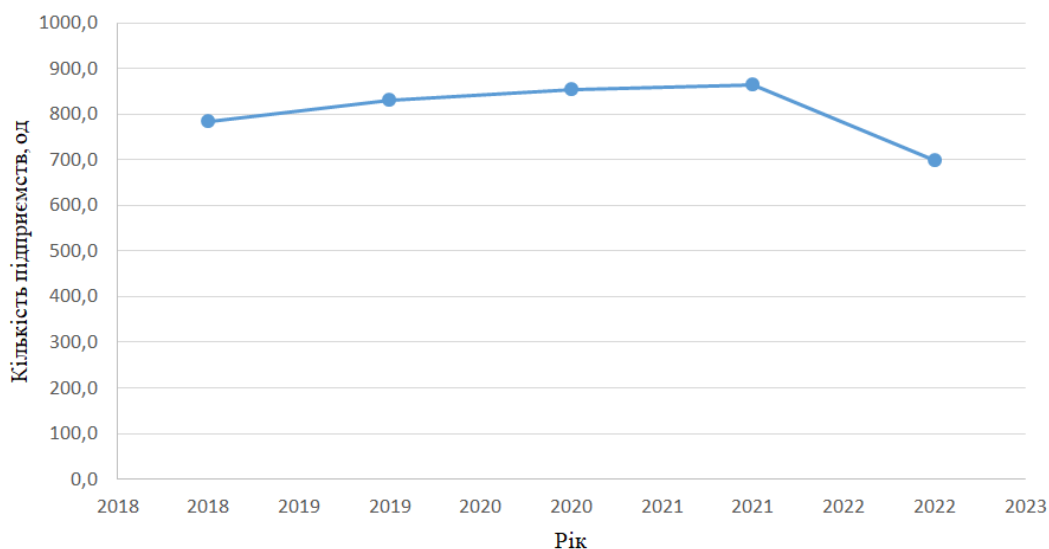


Рисунок 1 – Динаміка змін кількості металургійних підприємств

Рисунок 2 – Динаміка обсягу реалізованої продукції металургійними підприємствами України

Проаналізуємо основні показники функціонування металургійної галузі України. Виробництво готових металевих виробів, крім машин і обладнання наведені в таблиці 1.

У період з 2018 по 2021 рік в металургійній галузі України відзначається наступна динаміка ключових показників:

Зайнятість населення в металургійній галузі: За цим показником відзначається стабільне та помірне зменшення кількості зайнятих осіб у галузі протягом звітного періоду.

Середньооблікова чисельність працівників: Середня кількість працівників у галузі також демонструє спад, що може бути пов'язано з рядом факторів, таких як автоматизація виробництва, оптимізація робочих процесів, або зміни в економічному середовищі.

Таблиця 1 – Ключові показники функціонування металургійної галузі України

Показники	2018	2019	2020	2021
Зайнятість населення у металургійній галузі, тис. чол.	2426	2461,5	2358,6	2313,2
Середньооблікова чисельність працівників, тис. осіб	1851	1867	1797	1765
Середньомісячна номінальна заробітна плата штатних працівників, грн	9633	11788	12759	14902
Індекси цін виробників металургійної продукції, відсотків	100,8	106,7	100,1	109,8
Капітальні інвестиції у металургійну галузь, млн. грн	26376	31093	19996	27285

Примітка – Складено авторами на підставі джерел [2]

Середньомісячна номінальна заробітна плата штатних працівників: Номінальна заробітна плата вказує на певний ріст протягом років, що може свідчити про певне підвищення оплати праці в галузі.

Індекси цін виробників металургійної продукції: Індекси цін показують різноманітні тенденції. Незначний ріст індексів у 2019 та 2021 роках може бути пов'язаний із змінами вартості виробництва металургійної продукції.

Капітальні інвестиції у металургійну галузь: За цим показником відзначається коливання в обсягах капітальних інвестицій. Зменшення в 2020 році може бути пов'язане з економічними труднощами чи переглядом стратегій інвестування в галузь.

Ці загальні тенденції свідчать про динаміку в металургійній галузі та вказують на необхідність уважного аналізу факторів, що впливають на її функціонування.

Сукупні фінансові результати діяльності підприємств металургійної галузі приведені в таблиці 2.

У період з 2019 по 2022 рік в фінансових результатах підприємств галузі України відзначається наступна динаміка:

1) за вказаний період спостерігається значуще коливання фінансового результату, що може бути пов'язано з різними економічними умовами та змінами в стратегіях управління підприємствами.

Таблиця 2 – Фінансові результати підприємств галузі України

Показники	2019	2020	2021	2022
Фінансовий результат (сальдо), млн. грн	166753,2	-22289,6	449515,3	-228844,3
Прибуток, млн. грн	283690,5	210676,8	541747,4	234309,4
Збиток, млн. грн	116937,3	232966,4	92232,1	463153,7
Частка підприємств, які одержали збиток, відсоток.	27,9	30,3	28,7	35,4

Примітка – складено авторами на підставі джерела [2]

2) обсяг прибутку підприємств зросла у 2021 році, але знову зменшилася у 2022 році. Це може свідчити про зміни в умовах ринку, кон'юнктури чи ефективності внутрішнього управління.

3) збиток підприємств зростає у 2020 та 2022 роках, що може бути наслідком економічних труднощів, змін в попиті або витратних статтях.

4) частка підприємств, які зазнали збитків, зростає протягом років. Це може бути сигналом про ризики та виклики, з якими стикається галузь.

Отже, аналіз фінансових результатів вказує на потребу уважного вивчення факторів, що впливають на прибутковість та стабільність підприємств у галузі.

Динаміка виробництва основних видів продукції ПАТ «Запоріжсталь» представлена в таблиці 3.

Таблиця 3 – Динаміка виробництва основних видів продукції України*

Показники, млн. тон	2018	2019	2020	2021
Чавун	20,5	20,1	20,2	20,8
Напівфабрикати зі сталі нелегованої плоскі	9,3	9,4	10,1	10,6
Резервуари та подібні ємності з металів чорних	15,1	12,5	12,7	16,3
Труби (в т.ч. профільні) сталеві < 406,4 мм	158,8	140,2	164,1	164,0

Примітка – складено авторами на підставі [2].

З аналізу таблиці 3 видно, що відбувається зміна у структурі виробництва основних видів продукції України протягом періоду з 2018 по 2021 рік:

1. Обсяг виробництва чавуну збільшився з 20,5 млн. тон у 2018 році до 20,8 млн. тон у 2021 році, що свідчить про певний ріст виробництва цього виду продукції.

2. Виробництво напівфабрикатів зі сталі нелегованих плоских зросло з 9,3 млн. тон у 2018 році до 10,6 млн. тон у 2021 році. Це може свідчити про підвищений попит на цей вид продукції.

3. Незважаючи на спад у 2019 та 2020 роках, виробництво резервуарів та подібних ємностей з металів чорних знову зросло у 2021 році до 16,3 млн. тон. Це може бути пов'язано зі збільшеним попитом на цей вид продукції.

4. Виробництво сталевих труб (< 406,4 мм), зокрема профільних, залишалось стабільним протягом років, майже не зазнаючи змін. Загальна кількість випущених труб становила 164 млн. тон у 2021 році.

Таким чином, можна сказати, що у період з 2018 по 2021 рік відбулися зміни у виробництві окремих видів металургійної продукції, що може відображати адаптацію галузі до змін в економічних умовах та попиту на ринку.

Галузь відрізняється низьким рівнем екологічності виробництва – близько третини викидів шкідливих речовин в атмосферу в цілому по економіці доводиться на металургію, характеризується отриманням негативною або зовсім невисокою рентабельністю операційної діяльності підприємств, низькими темпами зростання прямих іноземних інвестицій і слабкою інноваційною активністю.

Це підштовхує металургійну промисловість до рішучих змін і гостро ставить перед нею завдання підвищення ефективності виробництва. Однією з основних тенденцій у розвитку вітчизняної металургії останніх років було постійне зниження обсягів виробництва металопродукції [3].

Існує широкий ряд різних методик фінансового аналізу, описаних у науковій літературі. Для проведення аналізу було обрано коефіцієнтний метод, обрані коефіцієнти наведені в таблиці 4.

Таблиця 4 – Методика проведення фінансового аналізу [3]

Показники	Методика розрахунку*	Нормативне значення
Коефіцієнт покриття	$\frac{КА}{КЗ}$	> 1
Коефіцієнт швидкої ліквідності	$\frac{КА - З}{КЗ}$	> 0,6
Коефіцієнт абсолютної ліквідності	$\frac{ГК + ФВ_{КС}}{КЗ}$	> = 0,25
Коефіцієнт платоспроможності (автономії)	$\frac{ВК}{ВБ}$	> = 0,5
Коефіцієнт фінансування	$\frac{ГК + КЗ}{ВК}$	< 1
Коефіцієнт забезпеченості власними оборотними засобами	$\frac{КА - КЗ}{КЗ}$	> = 0,1
Коефіцієнт маневреності власного капіталу	$\frac{КА - КЗ}{ВК}$	> 0,2
Коефіцієнт оборотності активів	$\frac{В}{ВБ}$	-
Коефіцієнт оборотності кредиторської заборгованості	$\frac{В}{КЗ_{КС}}$	-
Коефіцієнт оборотності дебіторської заборгованості	$\frac{В}{ДЗ_{КС}}$	-
Термін погашення кредиторської заборгованості, днів	$\frac{365}{К_{КС}}$	-
Термін погашення дебіторської заборгованості, днів	$\frac{365}{К_{ДС}}$	-
Коефіцієнт оборотності матеріальних запасів	$\frac{В}{З}$	-

Продовження таблиці 4

Показники	Методика розрахунку*	Нормативне значення
Фондовіддача	$\frac{B}{OЗ}$	-
Коефіцієнт віддачі власного капіталу	$\frac{B}{BK}$	-
Коефіцієнт рентабельності активів	$\frac{ЧП}{ВБ}$	-
Коефіцієнт рентабельності власного капіталу	$\frac{ЧП}{BK}$	-
Коефіцієнт рентабельності реалізації	$\frac{П_{рп}}{C + B_y + B_p}$	-

*КА – короткострокові активи, за вирахуванням належних до них витрат майбутніх періодів;
 КЗ – короткострокові зобов'язання за вирахуванням належних до них доходів майбутніх періодів; З – запаси;
 ГК – грошові кошти та їх еквіваленти; ФВ_к – короткострокові фінансові вкладення; BK – власний капітал;
 ВБ – валюта (підсумок) балансу; В – виручка від реалізації продукції; КЗ_к – короткострокова кредиторська заборгованість; ДЗ_к – короткострокова дебіторська заборгованість; К_{кз} – коефіцієнт оборотності кредиторська заборгованість; К_{дз} – коефіцієнт оборотності дебіторська заборгованість;
 OЗ – основні засоби; ЧП – чистий прибуток; П_{рп} – прибуток від реалізації продукції;
 С – собівартість реалізованої продукції; B_y – Управлінські витрати; B_p – витрати на реалізацію.

У якості об'єкта дослідження обрано промислове підприємство ПАТ «Запоріжсталь», основним видом діяльності якого є виробництво чавуну, сталі та феросплавів. Іншими видами діяльності також є: неспеціалізована оптова торгівля продуктами харчування, напоями та тютюновими виробами, оптова торгівля металами та металевими рудами, вантажний залізничний транспорт. ПАТ «Запоріжсталь» входить до міжнародного металургійного холдингу «Метінвест».

Аналіз ПАТ «Запоріжсталь» проведений за методикою, яка обрана авторами, з існуючих, що включає аналіз: ліквідності, платоспроможності, ділової активності, рентабельності.

Результати розрахунків системи відносних показників для ПАТ «Запоріжсталь» наведені в таблиці 5.

На підставі даних таблиці 5 можна зробити наступні висновки:

1. Показники ліквідності підприємства показали позитивну динаміку. Коефіцієнт покриття для Запоріжсталі в кінці звітної періоду виявився практично рівним, в той час як коефіцієнти швидкої і абсолютної ліквідності для ПАТ «Запоріжсталь» значно вище.

2. Показники платоспроможності демонструють суперечливі тенденції. З одного боку показники структури капіталу демонструють негативну динаміку і на кінець досліджуваного періоду не задовольняють нормативним значенням. З іншого боку, коефіцієнти забезпеченості власними оборотними засобами та маневреності власного капіталу показали значне зростання і задовольняють нормативним значенням в обох випадках.

3. Показники ділової активності свідчать про зниження оборотності на українському підприємстві. У той же час вони дозволяють зробити висновок про збільшення ефективності використання основних засобів, оскільки спостерігається позитивна динаміка фондівіддачі, хоча на українському на кінець досліджуваного періоду фондівіддача була більш ніж удвічі.

4. Не дивлячись на зростання показників рентабельності ПАТ «Запоріжсталь» в 2021 р, до кінця досліджуваного періоду показники рентабельності, які розраховуються за чистим прибутком повернулися до колишніх значень, а збитковість реалізації знизилася.

Таблиця 5 – Аналіз фінансового стану ПАТ «Запоріжсталь»

Показник	2019	2020	2021	2022
Аналіз ліквідності				
Коефіцієнт покриття	0,784	0,979	1,209	1,180
Коефіцієнт швидкої ліквідності	0,451	0,659	0,973	1,022
Коефіцієнт абсолютної ліквідності	0,021	0,034	0,060	0,011
Аналіз платоспроможності				
Коефіцієнт платоспроможності (автономії)	0,470	0,520	0,499	0,423
Коефіцієнт фінансування	1,127	0,922	1,006	1,363
Коефіцієнт забезпеченості власними оборотними засобами	-0,216	-0,021	0,209	0,180
Коефіцієнт маневреності власного капіталу	-0,187	-0,015	0,179	0,222
Аналіз ділової активності				
Коефіцієнт оборотності активів	1,190	1,188	0,940	0,912
Коефіцієнт оборотності кредиторської заборгованості	3,240	4,922	3,703	2,443
Коефіцієнт оборотності дебіторської заборгованості	8,488	5,696	3,096	2,023
Термін погашення кредиторської заборгованості, днів	111	73	97	147
Термін погашення дебіторської заборгованості, днів	42	63	116	178
Коефіцієнт оборотності матеріальних запасів	8,081	9,360	8,597	10,141
Фондовіддача	2,101	2,163	1,953	2,416
Коефіцієнт віддачі власного капіталу	2,612	2,382	1,850	2,014
Аналіз рентабельності				
Коефіцієнт рентабельності активів,%	6,03	6,83	13,29	6,54
Коефіцієнт рентабельності власного капіталу,%	13,24	13,70	26,17	14,43
Коефіцієнт рентабельності реалізації,%	-20,00	-22,00	-27,00	-13,00

Примітка – Розраховано авторами на підставі методики [1]

Висновки. У дослідженні вирішено актуальну науково-прикладну проблему, яка полягає в аналізі фінансового стану і тенденцій розвитку великих підприємств в металургійній галузі України.

Проведене дослідження дозволяє зробити наступні висновки:

1. Проаналізовано стан і тенденції розвитку металургії в Україні. Основними проблемами металургійної галузі України є: зниження частки внутрішнього ринку України в світовому обсязі споживання готової металопродукції, зростання експорту, що пов'язано з надлишком сталевих продукції на внутрішньому ринку, відсутність інновацій в металургійній галузі, низька інвестиційна активність.

2. Проведено фінансовий аналіз найбільшого підприємства металургійної галузі України ПАТ «Запоріжсталь». На підставі аналізу дані наступні пропозиції для розвитку металургійних підприємств України: залучення іноземних інвесторів; залучення додаткових грошових потоків засновників через перегляд дивідендної політики виплат; модернізація основних виробничих фондів; перегляд асортименту продукції; зниження ставок оподаткування для металургійної продукції при споживанні на внутрішньому ринку; застосування сучасних технологій виробництва; скорочення продажу на експорт сировини і напівфабрикатів.

Все вищевикладене дозволить підвищити ефективність діяльності металургійних підприємств, істотно знизити ймовірність банкрутства, що позитивно позначиться на розвитку металургійної галузі України в цілому.

Бібліографічний перелік

1. Про внесення змін до Методичних рекомендацій щодо виявлення ознак неплатоспроможності підприємства та ознак дій з приховування банкрутства, фіктивного банкрутства чи дове-

дення до банкрутства : Наказ Міністерства економіки України від 26.10.2010 р. № 1361. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v1361665-10#Text> (дата звернення: 23.12.2023).

2. Економічна статистика / Економічна діяльність / Діяльність підприємств. URL: https://ukrstat.gov.ua/operativ/menu/menu_u/size_20.htm (дата звернення: 23.12.2023).

3. Меліхова Т. О. Аналіз фінансового стану та виявлення загроз як засіб прогнозування ймовірності банкрутства промислового підприємства URL: <http://pte.diit.edu.ua/article/view/176496> (дата звернення: 23.12.2023).

References

1. On making changes to the Methodological recommendations for identifying signs of enterprise insolvency and signs of actions to conceal bankruptcy, classified bankruptcy or lead to bankruptcy: Order of the Ministry of Economy of Ukraine dated October 26, 2010 No. 1361. URL: <https://zakon.rada.gov.ua/rada/show/v1361665-10#Text> (date of application: 12/23/2023).

2. Economic statistics / Economic activity / Activities of enterprises. URL: https://ukrstat.gov.ua/operativ/menu/menu_u/size_20.htm (access date: 12/23/2023).

3. Melikhova T. O. Individual analysis of financial status and threats as a means of predicting the probability of bankruptcy of an industrial enterprise URL: <http://pte.diit.edu.ua/article/view/176496> (access date: 12/23/2023).

Melikhova Tetyana, professor, Doctor of Economic Sciences, Zaporizhzhia National University. ORCID: 0000-0002-9934-8722

Makarenko Andriy, professor, Doctor of Economic Sciences, Zaporizhzhia National University. ORCID: 0000-0002-9576-928X

Melikhov Yevgenii, assistant, Zaporizhzhia National University. ORCID: 0000-0002-9856-9291

Skachkova Ksenia, recipient, Kyiv national university of culture

MONITORING OF THE FINANCIAL STATE OF PJSC “ZAPORIZHSTAL” AS A MECHANISM FOR INCREASING THE EFFICIENCY OF MANAGEMENT

Metallurgy is traditionally a basic branch of industry and plays an important role in the economy of Ukraine as a supplier of basic construction materials and an indicator of the country's socio-economic development. Therefore, the research topic is very relevant for the economy of Ukraine.

The state and trends of the development of metallurgy in Ukraine are analyzed. The main problems of the metallurgical industry of Ukraine are: a decrease in the share of the domestic market of Ukraine in the world volume of consumption of finished metal products, the growth of exports, which is connected with the surplus of steel products on the domestic market, the lack of innovations in the metallurgical industry, low investment activity.

A financial analysis of the largest enterprise of the metallurgical industry of Ukraine was carried out PJSC "Zaporizhstal". Based on the analysis, the following suggestions are given for the development of metallurgical enterprises of Ukraine: attraction of foreign investors; attraction of additional cash flows of the founders through the revision of the dividend payment policy; modernization of the main production assets; review of product range; reduction of tax rates for metallurgical products when consumed in the domestic market; application of modern production technologies; reduction of sales for export of raw materials and semi-finished products.

Based on the financial analysis, the following proposals are given for the development of metallurgical enterprises of Ukraine: attraction of foreign investors; attraction of additional cash flows of the founders through the revision of the dividend payment policy; modernization of the main production assets; review of product range; reduction of tax rates for metallurgical products when consumed in the domestic market; application of modern production technologies; reduction of sales for export of raw materials and semi-finished products.

Key words: financial analysis, enterprise management, financial condition, metallurgical industry, efficiency of metallurgical enterprises.

Стаття надійшла до редакції 05.10.2023 р.

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

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

Гнатишак Андрій Русланович, аспірант, Запорізький національний університет

Скачков Радіон Олексійович, здобувач, Національний університет «Запорізька політехніка»

КРИТЕРІЇ І МЕТОДИКА ОЦІНКИ ПОТЕНЦІЙНО НЕБЕЗПЕЧНИХ ВИРОБНИЧИХ ТЕХНОЛОГІЙ

У запропонованій роботі розглянуто критерії оцінки потенційно небезпечних виробничих технологій на прикладі металургійного виробництва. В якості основного критерію запропоновано використання коефіцієнта рівня охорони праці. Для визначення безпеки технологічних процесів (БТП) необхідно брати до уваги нормативні параметри безпеки праці B_p . Наведені чинники, які впливають на рівень охорони праці. Для визначення рівня безпеки процесів доцільно проводити розрахунки за визначений проміжок часу, при якому технологічний процес протікає без порушення норм безпеки. Особливу увагу приділено оцінці безпеки технологічних процесів. Проаналізовані основні фактори які впливають на безпеку ведення технологічного процесу. Для забезпечення зручності роботи і безпеки працюючих підходять всі пристосування, що не беруть участь в технологічному процесі. Доведено, оптимальним способом підвищення рівня безпеки технологічних процесів є їх механізація та автоматизація.

Ключові слова: безпека, фактори оцінки, металургійне виробництво, охорона праці

Вступ. Сучасний підхід до порівняння роботи підприємств окремих галузей промисловості або основних підрозділів підприємства визначається за методикою, що включає більш широку номенклатуру даних: результати атестації робочих місць; паспортизації санітарно-технічного стану цеху та підрозділів, динаміку зміни показників виробничого травматизму і профзахворювань; проведення санітарно-оздоровчих заходів. На основі отриманих результатів визначається об'єднаний коефіцієнт рівня охорони праці [1–3]:

$$K = \frac{(K_c + K_g + K_e)}{C} \quad (1)$$

де $K_c = C_g/C$ – коефіцієнт рівня виконання правил охорони праці, де C_v – кількість працівників, що виконують вимоги охорони праці, C – загальна кількість працюючих; $K_g = n_{mb}/n_{zaz}$ – коефіцієнт технічної безпеки обладнання, де n_{mb} – кількість одиниць обладнання, що відповідає вимогам охорони праці і техногенної безпеки, n_{zaz} – загальна кількість обладнання; $K_e = m_{cp}/m$ – коефіцієнт виконання планових робіт, де m_{cp} – кількість виконаних робіт, пов'язаних з охороною праці, m – кількість запланованих робіт за визначений проміжок часу.

Для визначення K_c враховують наступні порушення: робота без інструктажу або прострочений термін його проведення; відсутність відповідних інструкцій правил безпеки; робота на обладнанні, яке не пройшло технічний огляд; невідповідність прийомів праці правилам безпеки. При знаходженні K_g необхідно визначити: недостатність або відсутність технічних засобів безпеки; наявність огорожень, сигналізації, електрозахисту, ручного або автоматичного керування; проведення змін в конструкціях, що не передбачено технічною документацією, тощо. Коефіцієнт K_e враховує кількість запланованих заходів з охорони праці, включаючи пропозиції колективного договору і адміністрації підприємства, приписи органів, що перевіряють.

Для визначення безпеки технологічних процесів (БТП) необхідно брати до уваги нормативні параметри безпеки праці B_p :

$$B_p = f(m, p, u, t, V), \quad (2)$$

де m – маса вхідного матеріалу і готового продукту; p – тиск; u – ємність агрегату; t – температура; V – швидкість переміщення вантажів шихти, полуфабрикатів, готової продукції [1–3].

Норми параметрів відповідають умовам повної безпеки процесу. Безпека B_p змінюється від 0 до 1 під впливом трьох основних факторів:

1. Стабільністю параметрів процесу впродовж всього періоду експлуатації агрегату (T_i), (рис. 1).

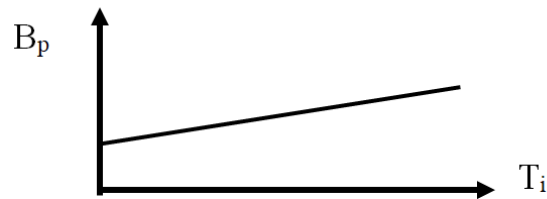


Рисунок 1 – Залежність безпеки від часу експлуатації

Зростання безпеки досягається модернізацією процесу і обладнання.

2. Зносом металургійних агрегатів і зміною його параметрів, (рис. 2). Зміна параметрів розглядається впродовж міжремонтного періоду ($T_{мп}$).

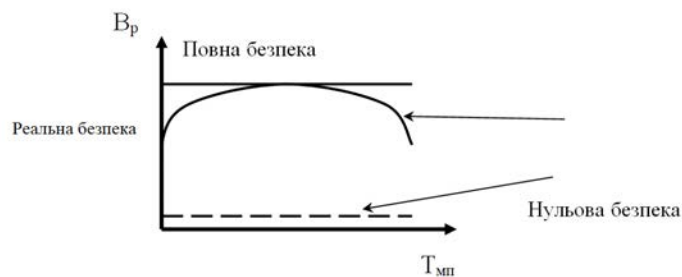


Рисунок 2 – Залежність безпеки від зносу

3. З поступовою зміною параметрів виробничого процесу в період виробничого циклу (рис. 3).

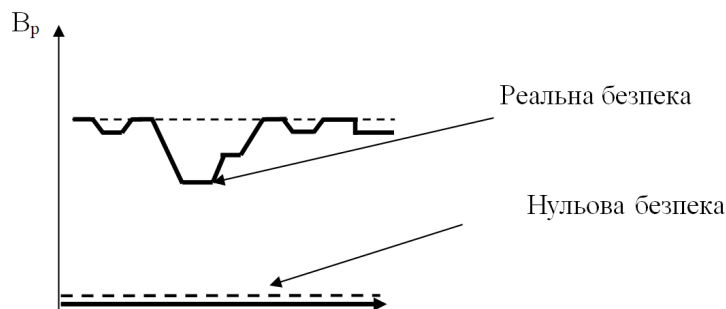


Рисунок 3 – Залежність безпеки процесу від зміни його параметрів

Вивчення статистики порушень технологічних процесів, що призвели до негативних наслідків показує на необхідність дотримання загальних вимог наступних правил:

1. Усунення безпосереднього контакту робітників зі шкідливими вихідними матеріалами.

2. Заміна технологічних процесів й операцій зі шкідливими та небезпечними факторами на операції, де дія цих факторів усунена чи зведена до мінімуму.

3. Застосування комплексної механізації автоматизації в тих випадках, коли дію небезпечних чи шкідливих факторів не можна усунути.

4. Забезпечення надійної герметизації виробничого обладнання.

5. Застосування запобіжних засобів колективного захисту робітників огороження, вентиляція.

6. Перехід від періодичних процесів до безупинних.

7. Своєчасне видалення, знешкодження відходів виробництва.

8. Застосування раціональних режимів праці і відпочинку.

Для визначення рівня безпеки процесів доцільно проводити розрахунки за визначений проміжок часу, при якому технологічний процес протікає без порушення норм безпеки:

$$U_6 = \frac{\sum t_i' + \sum \tau_i' + \sum u_i'}{T}, \quad (3)$$

де $\sum t_i'$ – загальна тривалість часу з порушенням параметрів безпеки; год; $\sum \tau_i'$ – загальна тривалість часу екстремального відключення виробництва, год.; $\sum u_i'$ – загальна тривалість часу порушення процесу під впливом зовнішніх факторів, год.; T – час роботи агрегату без зупинки на ремонт, год.

Результати розрахунків різних процесів показують, що безпека підвищується з переходом від виплавки металу до його обробки.

Для оцінки рівня безпеки необхідно користуватись такими припущеннями:

– дуже низький рівень – до 20% (0,2);

– низький – до 50-60% (0,5 – 0,6);

– середній – до 80% (0,8);

– високий – до 90% (0,9);

– дуже високий – до 100% (1).

Використовуючи закордонний досвід, прийнятною безпекою процесів є рівень від 75% (0,75).

Потреби прискорення темпів соціального та економічного розвитку нашої країни, успіхи й досягнення в різних областях науки і техніки обумовили необхідність докорінної перебудови організаційно-економічних і технологічних характеристик виробничої діяльності в напрямку створення динамічних та інтенсивних форм виробництва. Традиційно інтенсифікація виробництва реалізувалася всебічним підвищенням продуктивності машин, устаткування і технологічних процесів. За таких умов, звичайно, зберігається значна частка ручної праці людини, яка в окремих виробництвах перевищує половину витрат.

Радикальним засобом забезпечення безпеки виробничих процесів є механізація та автоматизація. Основною метою механізації є звільнення людини від важких і стомлюючих операцій. Розрізняють часткову і комплексну механізацію. При автоматизації виробництва функції керування і контролю замість людини виконують прилади й автоматизовані пристрої.

Автоматизація виробництва – це вища форма розвитку виробничих процесів, при яких функції управління і контролю, що виконувала людина, передаються приладам і автоматичним засобам. Автоматизація виробництва є основою для підвищення продуктивності праці, покращення якості продукції, нової організації виробничо-технологічного процесу, в основу яких покладаються нові принципи безпеки праці і підвищення загальної культури виробництва [4, 5].

Ступінь механізації й автоматизації процесу визначається за формулою:

$$A = \frac{t_A + t_M}{T_p} \cdot 100, \% , \quad (4)$$

де t_A і t_M , час роботи за допомогою автоматизації і механізації; T_p – загальний час роботи.

Для оцінки безпеки процесу праці необхідно враховувати організацію праці, робочих місць, їх обслуговування і необхідні умови праці. Обслуговування робочого місця полягає в забезпеченні засобами, предметами праці і послугами, необхідними для здійснення трудового процесу. Вимоги до безпеки трудового процесу: праця повинна проходити в умовах нормованих завдань за відсутністю небезпечних і шкідливих виробничих чинників протягом встановленого часу.

Розрахунок рівня безпеки трудового процесу визначається за формулою:

$$U_B'' = 1 - \sum \frac{t_i}{T_p}, \quad (5)$$

де $\sum t_i$ – загальна тривалість часу виконання трудових операцій за наявності небезпечних і шкідливих виробничих чинників.

Для забезпечення зручності роботи і безпеки працюючих підходять всі пристосування, що не беруть участь в технологічному процесі. Наприклад, в будівництві, це драбини, трапи, містки, ліси, люльки та ін. при роботах, які виконуються на висоті $> 1,3$ м. Часто використовують розбірні металеві ліси багатократного застосування, які потрібно встановлювати строго по вертикалі і кріпити до стін будівлі або споруди (рис. 4).

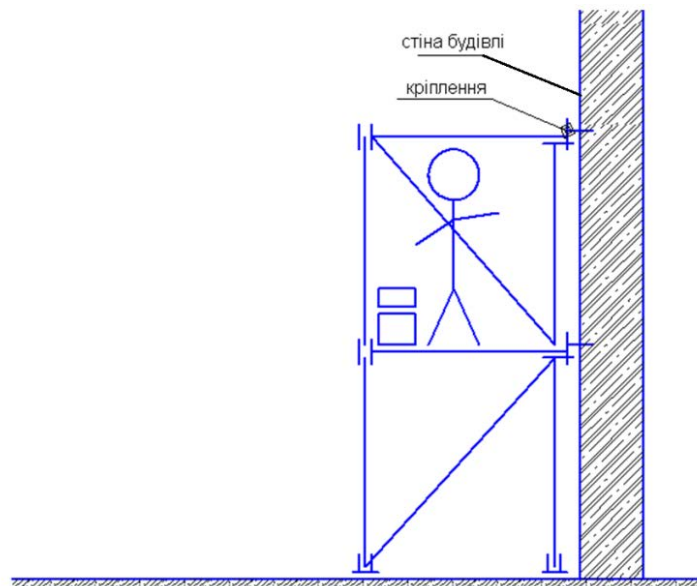


Рисунок 4 – Схема влаштування будівельних лісів

Опори і підвіски настилів повинні мати достатній запас міцності (здійснюється розрахунок на максимальну чисельність працюючих, та матеріал і інструмент, що використовується в роботі). Приклад розрахунку наведено на рисунку 5.

Рівень безпеки і травмо-небезпеки обладнання знаходять за формулою:

$$U_B'' = 1 - \frac{\sum t_i'' + \sum \tau_i''}{T''}, \quad (6)$$

де t_i'' , τ_i'' – відповідно, загальна тривалість часу роботи обладнання з порушеннями, при яких виникають небезпечні та шкідливі фактори, і при екстремальних аварійних ситуацій; T'' – міжремонтний період.

Показник підвищеного коефіцієнту безпеки обладнання:

$$\Delta K = 3(1 - K) \frac{1}{100}, \% \quad (7)$$

де 3 – нормована величина зниження безпеки, %; K – досягнутий коефіцієнт технічної безпеки за попередній квартал.

Для сприяння зменшенню впливу на робочих небезпечних і шкідливих факторів застосовуються технічні пристрої. Їх можна розділити на: загороджувальні, блокувальні, запобіжні і засоби сигналізації.

Загороджувальні пристрої являють собою фізичну перешкоду між людиною і небезпечним шкідливим фактором (кожухи, щити, екрани та ін.). До них відносять обмежувальні і захисні пристрої.

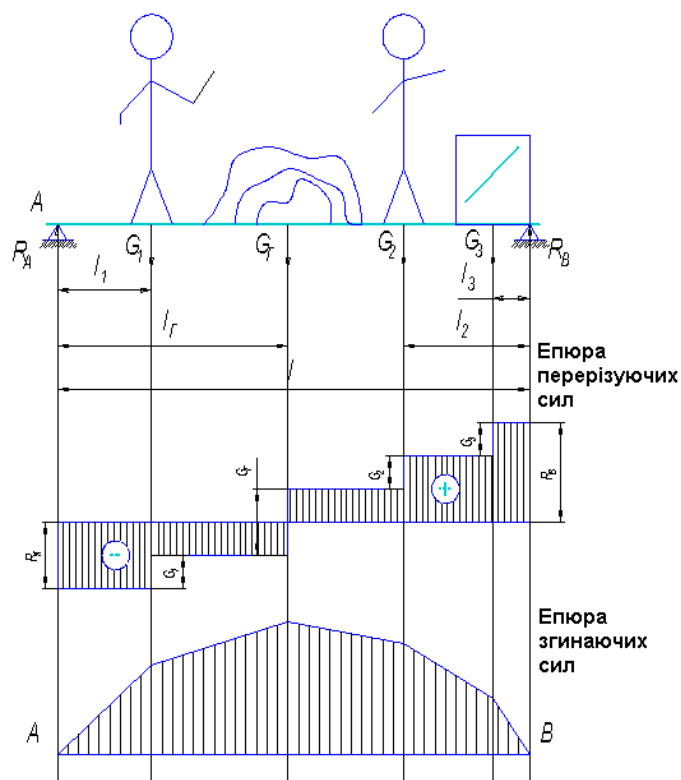


Рисунок 5 – Розрахунок навантаження настилу
 G_1 ; G_2 – вага працюючих; G_3 – вага інструменту; G_A – вага вантажу

Бібліографічний перелік

1. Куріс Ю. В., Тарасов В. К., Банах А. В. Соціально-психологічні засади виробничої діяльності. Гуманітарний вісник Запорізької державної інженерної академії. Запоріжжя : ЗДІА, 2017. Вип. 68. С. 216-222.
2. Тарасов В. К., Румянцев В. Р., Новокщона О. В., Ткаліч І. О. Розробка заходів покращення умов праці при виробництві чавуну. Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Серія : Економічні науки, 2018. № 2. С. 82-90.
3. Сушенко А. В. Ресурсозбереження і екологія конвертерного виробництва сталі. Вісник Приазовського державного технічного університету. Маріуполь : ПДТУ, 2004. Вип. 14. С. 341-346.
4. Тарасов В. К., Воденніков О. С., Воденнікова Л. В. Дослідження раціональних засобів техногенної безпеки киснево-конвертерного процесу. Міжнародна науково-практична конференція «Розвиток промисловості та суспільства». Кривий Ріг : КНУ, 2021. С. 13.
5. Воденніков С.А., Тарасов В.К., Воденнікова О.С. Аналіз проблем підвищення якості графітових електродів дугових електропечей. Системи технічного надзору в технології гірничо-металургійного виробництва. Академічний вісник. Дніпро, 2007. № 19. С. 17-19.

References

1. Kuris Yu. V., Tarasov V. K., Banakh A. V. Social and psychological principles of industrial activity. Humanitarian Bulletin of Zaporizhzhya State Engineering Academy. Zaporizhzhia: ZDIA, 2017. Issue 68. P. 216-222.
2. Tarasov V. K., Rumyantsev V. R., Novokshchonova O. V., Tkalic I. O. Development of measures to improve working conditions in the production of cast iron. Bulletin of the Kyiv National University of Technology and Design. Series: Economic Sciences, 2018. No. 2. P. 82-90.
3. Sushenko A. V. Resource conservation and ecology of converter steel production. Bulletin of the Azov State Technical University. Mariupol: PDTU, 2004. Issue 14. P. 341-346.
4. Tarasov V. K., Vodennikov O. S., Vodennikova L. V. Research of rational means of man-made safety of the oxygen-converter process. International Scientific and Practical Conference "Development of Industry and Society". Kryvyi Rih: KNU, 2021. P. 13.

5. Vodennikov S.A., Tarasov V.K., Vodennikova O.S.. Analysis of the problems of improving the quality of graphite electrodes of electric arc furnaces. Systems of technical supervision in the technology of mining and metallurgical production. Academic Bulletin. Dnipro, 2007. No. 19. P. 17-19.

Rumyantsev Vladislav, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia national university, ORCID: 0000-0002-4404-3454

Tatiana Sharapova, associate professor, candidate of pharmaceutical sciences, Zaporizhzhia national university, ORCID: 0000-0002-9868-5428

Hnatyshak Andriy, graduate student, Zaporizhzhia national university

Skachkov Radion, student, National university “Zaporizhzhia polytechnic”

CRITERIA AND METHODOLOGY FOR EVALUATING POTENTIALLY DANGEROUS PRODUCTION TECHNOLOGIES

The proposed work examines the criteria for evaluating potentially hazardous production technologies on the example of metallurgical production. The main criterion is proposed to use the coefficient of labor protection. To determine the safety of technological processes (BTP), it is necessary to take into account the normative parameters of labor safety BP. Factors affecting the level of labor protection are given. To determine the level of safety of processes, it is advisable to carry out calculations for a certain period of time, during which the technological process proceeds without violating safety standards. Special attention is paid to the safety assessment of technological processes. The main factors affecting the safety of the technological process are analyzed. All devices that do not participate in the technological process are suitable for ensuring the convenience of work and the safety of workers. It has been proven that the optimal way to increase the safety level of technological processes is their mechanization and automation.

Key words: safety, evaluation factors, metallurgical production, labor protection.

Стаття надійшла до редакції 23.10.2023 р.

УДК 620.22:661.666

DOI <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-2-11>

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

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

Нетяга Андрій Володимирович, здобувач, Запорізький національний університет

Рябчук Микола Миколайович, здобувач, Запорізький національний університет

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ УЩІЛЬНЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ПІРОКАРБІДОМ КРЕМНІЮ

В роботі розглянуті особливості отримання та застосування матеріалів класу C/SiC у вигляді вуглець-карбідокремнієвих конструкцій в різних галузях техніки. Робота спрямована на розробку математичної моделі осадження піролітичного карбіду кремнію на пористу поверхню вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів із суміші газів на основі метану CH_4 та SiCl_4 .

Піролітичний карбід кремнію утворюються в результаті термічної дисоціації кремнійорганічних сполуктетрахлориду кремнія (SiCl_4) або метилтрихлорсилану (CH_3SiH_3).

При ущільненні піролітичним карбідом кремнію армованих композиційних матеріалів кремнійорганічні сполуки в зону реакції потрапляють спільно з воднем або метаном, які одночасно є газом-відновником і газом носієм. Процес осадження чистого карбіду кремнію конкурує з осадженням вуглецю та суміші карбіду кремнію з вуглецем. Тому одним з завдань роботи є забезпечення таких умов протікання гомогенно-гетерогенних процесів, які б реалізувати осадження чистого SiC.

При піролізі метилтрихлорсилану в інтервалі температур 800-1000°C утворюється SiC високої щільності та фіолетового відтінку. З підвищенням температури піролізу метилтрихлорсилану колір покриття переходить у сірий. Розмір кристалів становить близько 22 нм. Вихід SiC знаходиться в межах 25 – 35%. Максимальний вихід кремнію карбіду спостерігається в інтервалі температур 1250 – 1500 °C. Підвищення температури до 1600 °C не істотно впливає на вихід SiC.

В процесі дослідження встановлено, що найбільш актуальним є хіміко-термічне осадження з газової суміші метану та тетрахлориду кремнію під час якого досягається стехіометричне осадження SiC без ушкодження вуглецевих волокон у карбонизованих вуглепластиках з карбідизованою матрицею.

В роботі визначені теоретичні константи рівноваги уявленнях термохімічних реакцій. Визначено формули для оцінки продуктивності термохімічного реактора в умовах квазірівноважного режиму осадження карбіду кремнію.

Ключові слова: пірокарбід, карбід-кремнієві композиційні матеріали, вуглець, кремній, тетрахлорид кремнію, метан.

Вступ. Вуглець-карбідокремнієві матеріали, що випускаються даний час не в повному обсязі відповідають вимогам, які пред'являються до нових поколінь функціональних та композиційних матеріалів. Сучасне покоління композиційних матеріалів передбачає підвищення корозійної стійкості при роботі в агресивних середовищах, високої надійності при циклічних навантаженнях в умовах високих температур і навантажень. Вирішення поставлених завдань потребує подальших досліджень та технологічних розробок, на основі яких випускаються силіційовані вуглець-вуглецеві композиційні матеріали.

Основні області промислового застосування матеріалів класу C/SiC у вигляді вуглець-карбідокремнієвих конструкцій є галузі техніки вогнетривких, конструкційних, зносостійких, термостійких, корозійностійких та інших матеріалів [1 – 4].

Аналіз процесів газофазного осадження карбіду кремнію.

Силіційовані вуглецеві матеріали отримують в основному за двома технологіями – рідкофазного просочення і газофазного осадження. При рідкофазному просоченні вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів (ВВКМ) на основі вуглецевих волокон відбувається хімічна взаємодія розплаву кремнію та волокон. При цьому ефективність впливу вуглецевих волокон на властивості силіційованих ВВКМ значно знижується.

При газофазній технології отримання силіційованих або піроущільнених карбонізованих вуглепластиків хімічної взаємодії вуглецевих волокон з осадженим кремнієм та його карбідами не відбувається. Функціональні параметри таких композиційних матеріалів значно зростають.

Газофазні методи осадження карбіду кремнію реалізуються за технологією хімічного газофазного осадження, хімічної газофазної інфільтрації, парофазного осадження, просоченням та піролізом із газової фази.

Піролітичний карбід кремнію утворюються в результаті термічної дисоціації кремнійорганічних сполук, найчастіше тетрахлориду кремнія (SiCl_4) або метилтрихлорсилану (CH_3SiH_3).

У промисловості при ущільненні піролітичним карбідом кремнію армованих композиційних матеріалів кремнійорганічні сполуки в зону реакції потрапляють спільно з воднем або метаном, які одночасно є газом-відновником і газом носієм.

При об'ємному ущільненні пористих вуглецевих матеріалів внаслідок протікання ряду паралельних та послідовних хімічних реакцій утворюються гетерогенні системи SiC – C. Процес осадження чистого карбіду кремнію конкуруватиме з осадженням вуглецю та суміші карбіду кремнію з вуглецем. Тому необхідно забезпечити такі умови протікання гомогенно-гетерогенних процесів, які б реалізувати осадження чистого SiC.

Механізм та кінетика реакцій утворення карбіду кремнію з газової фази залежать від багатьох факторів: температури, тиску, швидкості потоку, складу суміші та агрегатного стану вихідних сполук. Змінюючи їх, можна керувати структурою та властивостями композиційних матеріалів, що ущільнюються.

Залежно від температури утворюються тверді продукти, що мають різну густину і колір, а також розміри кристалів.

Наприклад, при піролізі метилтрихлорсилану в інтервалі температур 800-1000°C утворюється SiC високої щільності та фіолетового відтінку. З підвищенням температури піролізу метилтрихлорсилану колір покриття переходить у сірий. Розмір кристалів становить близько 22 нм. Вихід SiC знаходиться в межах 25–35%. Максимальний вихід кремнію карбіду спостерігається в інтервалі температур 1250–1500°C. Підвищення температури до 1600°C не істотно впливає на вихід SiC.

У роботах [5, 6] представлені результати осадження карбідокремнієвого покриття з газової фази на основі метилтрихлорсилану домішками водню і аргону. У роботі [7] проведено дослідження щодо впливу відношення підкадення до об'єму підкладки при осадженні SiC із трихлорметилсилану. Встановлено, що при температурі 900 °C реалізується максимальна швидкість осадження Si, а при температурі вище 1050 °C осадження Si практично зупиняється.

Цікаве дослідження представлено у роботі [8]. Наведено результати осадження SiC при атмосферному тиску з хімічно чистого трихлорметилсилану із застосуванням H_2 та HCl. Встановлено, що в інтервалі температур 1000 – 1300°C осаджується стехіометричний SiC. Збільшення концентрації HCl знижує швидкість утворення SiC, а за високої концентрації HCl процес осадження SiC практично зупиняється.

Наведено результати дослідження швидкостей осадження SiC із суміші газів на основі SiCl_4 , пропану та водню з аргонном. Показано, що при температурі 2100°C і тиску 22,6 кПа швидкість осадження SiC становить 150 мкм/год [9].

На швидкості осадження SiC впливає і матеріал підкладення. Швидкість осадження SiC на підкладку з графіту при температурі 1400 °C з суміші трихлорметилсилану і H_2

становить 0,48 мг/(см²хв) [10], а швидкість осадження на поверхню з молібдену становить 0,9 мг/(см²хв) [8].

Постановка задачі спрямована на розробку математичної моделі осадження карбіду кремнію на пористу поверхню вуглець-вуглецевих композиційних матеріалів із суміші газів на основі метану – CH₄ або тетрахлориду кремнію – SiCl₄.

Для вирішення поставленої задачі необхідно знайти рішення локальних задач:

- оцінити термодинаміку процесів розкладання вуглеводнів у процесі піролізу;
- розробити структурну схему хімічних реакцій у газовому середовищі метану та тетрахлориду кремнію;
- оцінити константи рівноваги речовин та продуктів високотемпературного пролізу вуглеводнів; – оцінити продуктивність реактора з осадження карбіду кремнію

Методи розв'язання поставлених завдань. Піролітичний карбід кремнію утворюється в результаті термічної дисоціації кремнійорганічних сполук, найчастіше тетрахлориду кремнію (SiCl₄) або метилтрихлорсилану (CH₃SiH₃).

У промисловості при ущільненні піролітичним карбідом кремнію армованих композиційних матеріалів кремнійорганічні сполуки в зону реакції потрапляють спільно з воднем або метаном, які одночасно є газом-відновником і газом носієм.

При об'ємному ущільненні пористих вуглецевих матеріалів внаслідок протікання ряду паралельних та послідовних хімічних реакцій утворюються гетерогенні системи SiC – C. Процес осадження чистого карбіду кремнію конкуруватиме з осадженням вуглецю та суміші карбіду кремнію з вуглецем. Тому необхідно забезпечити такі умови протікання гомогенно-гетерогенних процесів, які б реалізувати осадження чистого SiC.

Механізм та кінетика реакцій утворення карбіду кремнію з газової фази залежать від багатьох факторів: температури, тиску, швидкості потоку, складу суміші та агрегатного стану вихідних сполук. Змінюючи їх, можна керувати структурою та властивостями композиційних матеріалів, що ущільнюються.

Залежно від температури утворюються тверді продукти, що мають різну густину і колір, а також розміри кристалів.

Наприклад, при піролізі метилтрихлорсилану в інтервалі температур 800–1000°C утворюється SiC високої щільності та фіолетового відтінку. З підвищенням температури піролізу метилтрихлорсилану колір покриття переходить у сірий. Розмір кристалів становить близько 22 нм. Вихід SiC знаходиться в межах 25–35%. Максимальний вихід кремнію карбіду спостерігається в інтервалі температур 1250–1500°C. Підвищення температури до 1600°C не істотно впливає на вихід SiC.

Використання газових сумішей метилтрихлорсилану та метану дозволяє отримати матеріал, який може містити до 75% структурно-вільного вуглецю. Мікроструктура таких матеріалів шарувата з регулярним чергуванням шарів піровуглецю та карбіду кремнію. Цей ефект пояснюється тим, що в прикордонному шарі осадження карбіду кремнію на один або два порядки вище за швидкість осадження піровуглецю. При хімічних реакціях відбувається збіднення газової фази атомами кремнію, що призводить до осадження піровуглецю, а це, у свою чергу, сприяє дифузії в прикордонний шар кремнійорганічної сполуки та осадження карбіду кремнію. У шаруватих структурах, як правило, виявляються дві структурні форми SiC – кубічна β – SiC з параметром решітки 0,4358 нм та гексагональна – α – SiC.

При низьких температурах піролізу утворюються дрібнозернисті структури технічного вуглецю та карбіду кремнію. Рентгенографічний аналіз продуктів піролізу показали, що сажистий наліг із вуглецю містить домішку кубічного β – SiC.

При підвищених витратах метилтрихлорсилану швидкість реакції зменшується. Це, очевидно, обумовлюється насиченням поверхні реагентом.

Застосування водню як транспортний газ збільшує вихід і швидкість осадження SiC, а також збільшує поріг сажеутворення через зменшення концентрації метилтрихлорсилану в реакційній зоні. Крім того, присутність водню в реакційній зоні знижує можливість осадження піролітичного вуглецю.

Швидкість осадження карбіду кремнію залежить також від концентрації вихідних компонентів в газовому середовищі, так і від температури поверхні осадження.

Процес термічного розкладання вуглеводнів вимагає значних енергетичних витрат подолання сил міжмолекулярного взаємодії молекулі і тому сильно ендотермічний, тобто йде із поглинанням тепла.

Енергія дисоціації зв'язків різних газоподібних продуктів термічного розкладання метану наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Термічне розкладання вуглеводнів

Реакції	Енергія дисоціації, кДж/моль
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	427
$\text{CH}_3 \cdot \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}$	364
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	406
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 \cdot + \text{H}$	430
$\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	477
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3$	340
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{CH}_2$	550

Реакція водневого відновлення елементів з кремнійорганічної сполуки також ендотермічна. Вона може бути представлена сумою реакцій термічної дисоціації (Q_1) та екзотермічної реакції взаємодії водню та кремнійорганічної сполуки (Q_2).

Наприклад, ендотермічна реакція термічного розкладання тетрахлориду кремнію $\text{SiCl}_4 \leftrightarrow \text{Si} + 2\text{Cl}_2$ має значення ΔH_{298}^0 , що дорівнює 632 кДж/моль ($Q_1 = -632$ кДж/моль). Екзотермічна реакція утворення хлористого водню $2\text{H}_2 + 2\text{Cl}_2 \leftrightarrow 4\text{HCl}$ має значення ΔH_{298}^0 , що дорівнює -367 кДж/моль ($Q_2 = 367$ кДж/моль).

Підсумовування наведених вище реакцій дає реакцію відновлення кремнію з його тетрахлориду $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{Si} + 4\text{HCl}$, значення ΔH_{298}^0 якої дорівнює $632 - 357 = 265$ кДж/моль ($Q = -265$ кДж/моль).

Таким чином, з таблиці 1 та наведеного прикладу видно, що тепловий ефект реакції дисоціації метану та водневого відновлення (265 кДж/моль) значно менше теплового ефекту реакції термічного розкладання кремнію тетрахлориду (632 кДж/моль).

Це означає, що термічне розкладання метану і подальше водневе відновлення вимагають менших енергетичних витрат і тому ці процеси можуть протікати при нижчій температурі, ніж термічна дисоціація кремнійорганічних елементів.

У процесі термічного розкладання метану та водневого відновлення можливе утворення проміжних хімічних сполук у результаті протікання ряду паралельних та послідовних реакцій. У зв'язку з цим виникає необхідність проведення термодинамічного та кінетичного аналізу усієї системи.

Термодинамічний аналіз передбачає встановлення термічної стабільності газів від температури шляхом розрахунку вільної енергії Гібса, а потім встановлення максимального виходу продуктів реакції.

З курсу фізичної хімії відомо, що для розрахунку рівноваги будь-якої системи необхідно скласти систему рівнянь та вирішити її чисельним методом на ПК.

Розглянемо методику складання такої системи рівнянь. Насамперед, необхідно скласти схему складних хімічних реакцій. Для цього слід записати всі можливі з'єднання, які можуть утворюватись у системі. Потім необхідно встановити число незалежних хімічних реакцій та для них записати рівняння закону діючих мас, що включають невідомі рівноважні парціальні тиски компонентів.

Незалежною реакцією є така, що не може бути отримана лінійною комбінацією інших. Відмінною ознакою незалежної реакції є наявність хоча б одного компонента, що не зустрічається в інших реакціях. Число незалежних реакцій визначається за кількістю компонентів та сортів атомів, тобто. $r = U - e$, де e – число сортів атомів (число електронів) присутніх у системі; U – число компонентів, що утворюються цими атомами.

Усі сорти атомів поділяються на дві групи. До першої групи відносяться сорти атомів, що не конденсують, що знаходяться тільки в парогазовій фазі – e^g . До другої групи – сорти атомів, що знаходяться у конденсуючій фазі – e^k .

Для визначення всіх невідомих необхідно систему рівнянь закону діючих мас доповнити числом рівняння, рівним числу сортів атомів, $e = e^g + e^k$.

Ці рівняння складаються з розгляду матеріального балансу у системі. Для складання рівнянь матеріального балансу запроваджують поняття гіпотетичного тиску атомів \tilde{P}_i у парогазовій фазі. Рівноважний гіпотетичний тиск \tilde{P}_i° зв'язується з шуканим рівноважним парціальним тиском компонента рівнянням

$$\tilde{P}_i = \sum_{j=1}^{u'} v_{ij} \cdot P_j, \quad (1)$$

де u' – число компонентів у парогазовій фазі; v_{ij} – число атомів i -того сорту в компоненті j ;

У ізохоричному процесі в закритій системі рівноважний гіпотетичний тиск атома, що не конденсується, дорівнює вихідному гіпотетичному тиску $\tilde{P}_{i\infty}$:

$$\tilde{P}_i = \sum_{j=1}^{u'} v_{ij} \cdot P_j = \tilde{P}_{i\infty} = const. \quad (2)$$

Очевидно число таких рівнянь дорівнює числу сортів атомів, що не конденсуються $S^e = e^e$.

В ізобаричному процесі в замкнутій системі незмінним залишається відношення гіпотетичних тисків атомів різного сорту (i, k), що не переходять у конденсовану фазу:

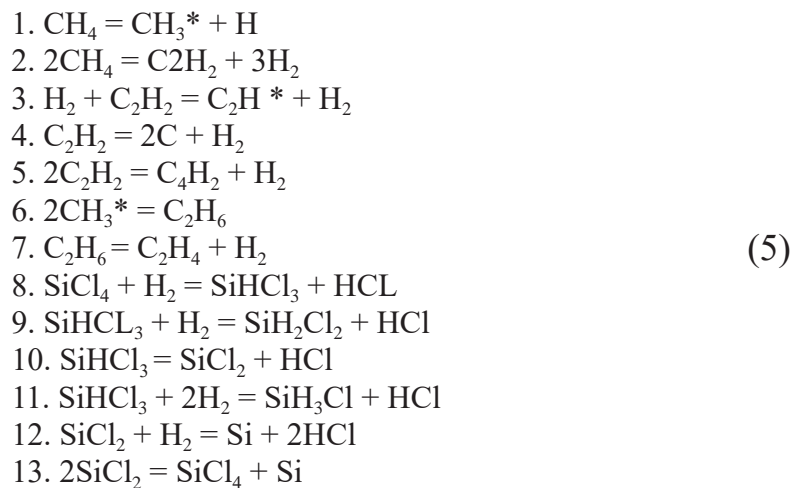
$$\xi_i = \frac{\tilde{P}_i^\circ}{\tilde{P}_k^\circ} = \frac{\tilde{P}_{i\infty}}{\tilde{P}_{k\infty}} \quad (3)$$

Таких рівнянь то, можливо складено, $e^e - 1$ тобто $S^e = e^e - 1$.

Однак у цьому випадку додається ще одне рівняння, що задає постійність тиску в системі

$$\sum_{j=1}^{u'} P_j = P_\infty = const. \quad (4)$$

При отриманні піролітичного карбїду кремнію SiCl_4 і CH_4 можливу схему хімічних перетворень можна представити у такому вигляді:



З системи (5) формалізована модель процесу представляється у вигляді схеми хімічних реакцій (рисунок 1).

Реакції 1–8 системи (5) характеризують термічний розпад метану і SiCl_4 згідно зі схемою наведеною на рисунку 1.

В системі (5) не враховані органокремнієві сполуки, наприклад, CH_3SiCl_3 , диметилзаміщені та триметилзаміщені хлорсилани через малу їх кількість.

З достатньою мірою достовірності можна прийняти, що система характеризується шістнадцятьма компонентами: 1) CH_4 ; 2) CH_3^* ; 3) H_2 ; 4) C_2H_2 ; 5) C_2H ; 6) C_4H_2 ; 7) C_2H_6 ; 8) C_2H_4 ; 9) C_2H_3 ; 10) SiCl_4 ; 11) SiHCl_3 ; 12) SiH_2Cl_2 ; 13) SiCl_3 ; 14) SiCl_2 ; 15) HCl ; 16) Si_{TB} і містить чотири сорти атомів: водню, вуглецю, хлору та кремнію.

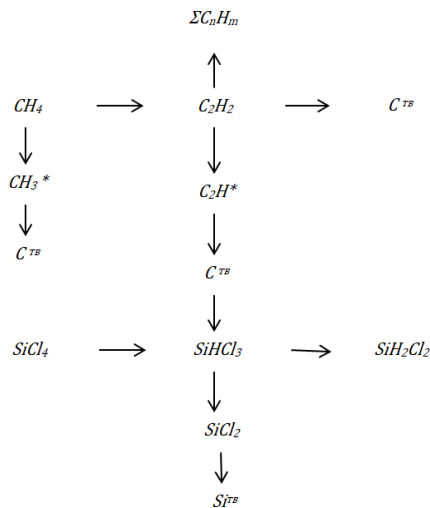


Рисунок 1 – Структурна схема хімічних реакцій в газовому середовищі CH_4 і $SiCl_4$

Тиск насиченої пари кремнію при температурі водневого відновлення дуже мало, тому компонент Si^r можна не враховувати.

Отже, кількість незалежних реакцій, для яких необхідно записати рівняння закону діючих мас, дорівнюватиме дванадцяти ($r = u - e = 16 - 4 = 12$).

Остання реакція диспропорайонування дихлориду кремнію може бути отримана лінійною комбінацією трьох попередніх відніманих з дев'ятої, восьмої та десятої реакцій.

Рівняння закону мас для дванадцяти незалежних реакцій запишуться у вигляді:

$$\begin{aligned}
 K_{P_1} &= \frac{P_0 P_3^\circ}{P_1^\circ}; K_{P_2} = \frac{P_1^\circ (P_3^\circ)^3}{(P_2^\circ)^2}; K_{P_3} = \frac{P_5^\circ P_3^\circ}{P_3^\circ P_4^\circ}; \\
 K_{P_4} &= \frac{P_3^\circ}{P_4^\circ}; K_{P_5} = \frac{P_6^\circ P_3^\circ}{(P_4^\circ)^2}; K_{P_6} = \frac{P_7^\circ}{(P_2^\circ)^2}; \\
 K_{P_7} &= \frac{P_8^\circ P_3^\circ}{P_7^\circ}; K_{P_8} = \frac{P_{11}^\circ P_{15}^\circ}{P_{10}^\circ P_3^\circ}; K_{P_9} = \frac{P_{12}^\circ P_{15}^\circ}{P_{11}^\circ P_3^\circ}; \\
 K_{P_{10}} &= \frac{P_{14}^\circ P_{15}^\circ}{P_{11}^\circ}; K_{P_{11}} = \frac{P_{13}^\circ (P_{15}^\circ)^2}{P_{11}^\circ (P_3^\circ)^2}; K_{P_{12}} = \frac{(P_{15}^\circ)^2}{P_{14}^\circ P_3^\circ}.
 \end{aligned} \tag{6}$$

Отримали дванадцять рівнянь, що містять чотирнадцять відомих рівноважних парціальних тисків. Константа рівноваги реакції K_p залежно від температури визначається виразом

$$\ln K_p = - \left(\frac{\Delta H_T^\circ}{RT} \right) + \left(\frac{\Delta S_T^\circ}{R} \right), \tag{7}$$

де ΔH_T° і ΔS_T° – зміна ентальпії та ентропії системи при температурі процесу. Величини ΔH_T° і ΔS_T° – можуть бути розраховані за табличними термодинамічними даних: стандартним значенням ентальпії та ентропії компонентів та температурної залежності їхньої теплоємності.

Ущільнення пористих матеріалів із газової фази здійснюється в реакторі проточного типу і розрахунок слід проводити для ізобаричних умов.

В ізобаричному процесі незмінним залишається відношення гіпотетичних тисків атомів різного сорту, що не переходять у конденсовану фазу $\xi = P_{i\infty} / P_{j\infty}$. Таких рівнянь для атомів хлору і повітря, що не конденсуються, може бути складено одне, тобто

(8)

До цього рівняння необхідно додати рівняння сталості тисків у системі. Таким чином отримали необхідні чотирнадцять рівнянь, що містять чотирнадцять невідомих.

Справді, відповідно до рівнянням визначення одержимо $S^e = e^e - 1 = 2 - 1 = 1$, тобто, число рівнянь матеріального балансу для атомів, що конденсуються, дорівнює нулю.

Рівняння матеріального балансу для атомів, що не конденсуються, запишеться у вигляді:

$$\xi = \frac{\tilde{P}_{Cl}^{\circ}}{\tilde{P}_H^{\circ}} = \frac{\sum_{j=1}^{14} \nu_{Cl} P_j^{\circ}}{\sum_{j=1}^{14} \nu_{Hj} P_j^{\circ}} = \frac{4P_{10}^{\circ} + 3P_{11}^{\circ} + 2P_{12}^{\circ} + P_{13}^{\circ} + 2P_{14}^{\circ} + P_{15}^{\circ}}{4P_1^{\circ} + 3P_2^{\circ} + 2P_3^{\circ} + 2P_4^{\circ} + P_5^{\circ} + 6P_7^{\circ} + 4P_8^{\circ} + P_{11}^{\circ} + 2P_{12}^{\circ} + 3P_{13}^{\circ} + P_{15}^{\circ}} \quad (9)$$

Рівняння сталості тиску в системі записується у такому вигляді

$$\sum_{j=1}^{14} P_j = 1 \text{ або } \sum_{j=1}^{14} P_i = P_{\infty} = const \quad (10)$$

знаючи рівноважний склад газової фази, можна визначити рівноважний вихід вуглецю та кремнію для різних температур.

Визначимо відношення числа атомів кремнію та хлору, що перебувають у рівноважній парогазовій суміші за формулою:

$$\xi = \frac{\sum_{j=1}^{14} \nu_{Sij} P_j^{\circ}}{\sum_{j=1}^{14} \nu_{Clj} P_j^{\circ}} = \frac{P_{10}^{\circ} + P_{11}^{\circ} + P_{12}^{\circ} + P_{13}^{\circ} + P_{14}^{\circ}}{4P_{10}^{\circ} + 3P_{11}^{\circ} + 2P_{13}^{\circ} + P_{13}^{\circ} + 2P_{14}^{\circ} + P_{15}^{\circ}} \quad (11)$$

Тоді рівноважний вихід кремнію дорівнюватиме

$$\beta_{Si}^{\circ} = 1 - \frac{\nu_{Cl}}{\nu_{Si}} \xi = 1 - 4\xi \quad (12)$$

Подібним чином визначається рівноважний вихід вуглецю з газової фази.

Реакція взаємодії твердого кремнію з вуглецем



характеризується зміною енергії Гіббса

$$\Delta G_{298-1683K}^{\circ} = -53510 + 6,95T .$$

Для реакції за участю рідкого кремнію



рівняння зміни енергії Гіббса має вигляд

$$\Delta G_{1683-2000K}^{\circ} = -100600 + 34,9T .$$

По рівноважному виходу кремнію та вуглецю можна розрахувати продуктивність реактора в квазірівноважному режимі при малих швидкостях подачі реакційної суміші в реактор за формулою

$$q_p = m \cdot \beta^{\circ} \cdot J \quad (13)$$

де J – витрата реакційного газу, моль/с; β° – збалансований вихід твердого продукту; m – маса елемента в одному молі реакційного газу.

Потік компонентів на поверхню площею F для квазірівноважного режиму можна виразити через щільність потоку вихідного компонента реагує суміші на вході в реактор J і рівноважний вихід елемента β_e° за формулою

$$j_e = \beta_e^{\circ} \cdot J / F \quad (14)$$

При збільшенні швидкості подачі реакційних компонентів газової суміші можна перейти від квазірівноважного режиму до дифузійного, а потім і кінетичного режиму, коли швидкість гетерогенного процесу лімітує швидкість поверхневих процесів.

Для дифузійного режиму у стаціонарних умовах рівняння (14) запишеться у вигляді

$$j_e = \beta_e^{\circ} \cdot \frac{J}{F} = \frac{\beta_e^{\circ} \cdot D_{\circ j}}{\delta_j \cdot RT} \cdot (P_{j\infty} - P_j^{\circ}) \quad (15)$$

де $P_{j\infty}, P_j^\circ$ – парціальний тиск компонента в основній масі потоку, що рухається, і його парціальний тиск на поверхні в результаті протікання хімічної реакції.

Рівняння (15) записано для випадку, коли температура та коефіцієнт дифузії не змінюються.

Для випадку, коли на товщині дифузійного шару δ температура змінюється за лінійним законом від $T(0)$ на поверхні до T_∞ на максимальній товщині прикордонного шару z , тобто:

$$T = T(0) + \frac{[T_\infty - T(0)]z}{\delta} = T(0) + \left(\Delta T \cdot \frac{z}{\delta} \right)$$

рівняння (15) матиме вигляд:

$$j_e = \frac{\beta_e^\circ J}{F} = \frac{\beta_e^\circ D_{0j} \Delta T}{\delta_j^2 R T_0^2} \ln \left[\frac{T_\infty}{T(0)} \right] (P_{j\infty} - P_j^\circ) \quad (16)$$

Виразивши в рівняннях (15) та (16) потоки j через рівноважний парціальний тиск компонентів та їх кінетичні коефіцієнти, отримаємо:

$$j_{ej} = \sum_j v_{ej} \frac{\beta_e^\circ D_{0j}}{\delta_j R T} P_j^\circ \quad (17)$$

$$j_{ej} = \sum_j v_{ej} \frac{\beta_e^\circ D_{0j} \Delta T}{\delta_j R T_0^2} \ln \left[T_\infty / T(0) \right] P_j^\circ \quad (18)$$

Вирази (17) та (18) використовуються для складання рівняння матеріального балансу в системі при оцінці впливу тепло- та масообміну на рівноважний вихід елементів.

Позначимо в рівняннях (17) та (18)

$$\frac{D_{0j}}{\delta_j R T} = A$$

$$\left(\frac{D_{0j}}{\delta_j R T_0^2} \right) \ln \left[\frac{T_\infty}{T(0)} \right] = B$$

і запишемо рівняння матеріального балансу для атомів хлору і водню (9), що не конденсуються, у вигляді:

– для дифузійного режиму

$$\xi_{j\infty} = A_{H_2} \sum_{j=1}^{14} v_{Cl_j} A_j P_j^\circ / A_{SiCl_4} \sum_{j=1}^{14} v_{H_j} A_j P_j^\circ \quad (19)$$

– для режиму за наявності теплового прикордонного шару.

$$\xi_{j\infty} = B_{H_2} \sum_{j=1}^{14} v_{Cl_j} B_j P_j^\circ / B_{SiCl_4} \sum_{j=1}^{14} v_{H_j} B_j P_j^\circ \quad (20)$$

Використовуючи рівняння (19) і (20) у системі замість рівняння (9), можна оцінити вплив тепло– та масообміну на рівноважний вихід елементів та за формулою (13) розрахувати продуктивність реактора.

Висновки. З аналізу процесів осадження карбиду кремнію встановлено, що найбільш актуальним є хіміко-термічне осадження з газової суміші метану та тетрахлориду кремнію. У цьому випадку досягається стехіометричне осадження SiC без ушкодження вуглецевих волокон у карбонизованих вуглепластиках з карбідизованою матрицею.

В роботі розроблено схему термохімічних реакцій процесу пролізу вуглеводнів на основі метану, тетрахлориду кремнію та продуктів їх розкладання. Визначено константи рівноваги уявлення термохімічних реакцій. Визначено кінцеві формули для оцінки продуктивності термохімічного реактора в умовах квазірівноважного режиму осадження карбиду кремнію.

Бібліографічний перелік

1. Гнесин Г.Г. Бескислородные керамические материалы. Киев: Техніка, 1987. 152 с.
2. Орданьян С.С., Чупов В.Д. Методы получения, свойства и области применения конструкционных керамических материалов на основе карбида кремния. *Огнеупоры и техническая*

керамика, 2004. №8. С. 28–30. 3. Полищук А. Высоковольтные диоды Шоттки и из карбида кремния в источниках электропитания с преобразованием частоты. *Компоненты и технологии*, 2004. №5. С. 6–9.

4. Патент 92015952А Способ получения изделий из углерод–карбидокремниевый композиционного материала и углерод–карбидокремниевый композиционный материал. В.И. Костиков, А.В. Демин, С.А. Колесников, В.В. Конокотин, Р.В. Понкратова, 1992.

5. Wang L., Zhang W. Effect of free carbon on micro-mechanical properties of a chemically vapor deposited SiC coating. *Ceramics International*, 2018. Vol. 44. P. 17118–17123.

6. Yang L., Chen Z., Wang B. Chemical vapor deposition of SiC at different molar ratios of hydrogen to methyltrichlorosilane. *Journal of Central South University of Technology*, 2009. Vol. 16. P. 0730–0737.

7. Zhang W., Huttinger G. CVD of SiC from Methyltrichlorosilane. Part I: Deposition Rates. *Chemical Vapor Deposition*, 2001. Vol. 7. P. 167–172.

8. Papasouliotis G., Sotirchos S. Experimental study of atmospheric pressure chemical vapor deposition of silicon carbide from methyltrichlorosilane // *Journal of Material Research*, 1999. Vol. 14. P. 3397–3409.

9. Nigam S., Chung H., Polyakov F. Growth kinetics study in halide chemical vapor deposition of SiC. *Journal of Crystal Growth*, 2005. Vol. 284. P. 112–122.

10. Lee Y., Choi D. The effect of diluent gases on the growth behavior of CVD SiC films with temperature. *Journal of Materials Science*, 2000. Vol. 35. P. 4519–4526.

References

1. Gnesin H.G. Oxygen-free ceramic materials. Kyiv: Technika, 1987. 152 p.

2. Ordanyan S.S., Chupov V.D. Production methods, properties and areas of application of structural ceramic materials based on silicon carbide. *Refractories and technical ceramics*, 2004. No. 8. P. 28–30.

3. Polishchuk A. High-voltage Schottky diodes and silicon carbide diodes in power sources with frequency conversion. *Components and Technologies*, 2004. No. 5. P. 6–9.

4. Patent 92015952A Method of obtaining products from carbon–silicon carbide composite material and carbon–silicon carbide composite material. YOU. Kostikov, A.V. Demin, S.A. Kolesnikov, V.V. Konokotin, R.V. Ponkratova, 1992.

5. Wang L., Zhang W. Effect of free carbon on micro-mechanical properties of a chemically vapor deposited SiC coating. *Ceramics International*, 2018. Vol. 44. P. 17118–17123.

6. Yang L., Chen Z., Wang B. Chemical vapor deposition of SiC at different molar ratios of hydrogen to methyltrichlorosilane. *Journal of Central South University of Technology*, 2009. Vol. 16. P. 0730–0737.

7. Zhang W., Huttinger G. CVD of SiC from Methyltrichlorosilane. Part I: Deposition Rates. *Chemical Vapor Deposition*, 2001. Vol. 7. P. 167–172.

8. Papasouliotis G., Sotirchos S. Experimental study of atmospheric pressure chemical vapor deposition of silicon carbide from methyltrichlorosilane // *Journal of Material Research*, 1999. Vol. 14. P. 3397–3409.

9. Nigam S., Chung H., Polyakov F. Growth kinetics study in halide chemical vapor deposition of SiC. *Journal of Crystal Growth*, 2005. Vol. 284. P. 112–122.

10. Lee Y., Choi D. The effect of diluent gases on the growth behavior of CVD SiC films with temperature. *Journal of Materials Science*, 2000. Vol. 35. P. 4519–4526.

Skachkov Viktor, professor, Doctor of Technical Sciences, Zaporizhia National University. ORCID: 0000-0002-4447-4641

Karpenko Anna, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University. ORCID: 0000-0003-3504-0283

Varchenko Dmytro, PhD, postgraduate Zaporizhia National University, ORCID: 0009-0007-0993-0545

Netyaga Andrii, student Zaporizhia National University

Ryabchuk Mykola, student Zaporizhia National University

SIMULATION OF COMPOSITE MATERIALS COMPOSITION PROCESSES WITH SILICON PYROCARBIDE

The paper examines the peculiarities of obtaining and using materials of the C/SiC class in the form of carbon-silicon carbide structures in various fields of technology. The work is

aimed at developing a mathematical model of the deposition of pyrolytic silicon carbide on the porous surface of carbon-carbon composite materials from a mixture of gases based on methane CH_4 and SiCl_4 .

Pyrolytic silicon carbide is formed as a result of thermal dissociation of organosilicon compounds of silicon tetrachloride (SiCl_4) or methyltrichlorosilane (CH_3SiH_3).

When compacting reinforced composite materials with pyrolytic silicon carbide, organosilicon compounds enter the reaction zone together with hydrogen or methane, which are both a reducing gas and a carrier gas. The deposition process of pure silicon carbide competes with the deposition of carbon and mixtures of silicon carbide with carbon. Therefore, one of the tasks of the work is to ensure such conditions for the flow of homogeneous-heterogeneous processes, which would realize the deposition of pure SiC.

During the pyrolysis of methyltrichlorosilane in the temperature range of 800-1000 °C, high-density SiC with a purple hue is formed. As the pyrolysis temperature of methyltrichlorosilane increases, the color of the coating changes to gray. The size of the crystals is about 22 nm. The yield of SiC is in the range of 25-35%. The maximum yield of silicon carbide is observed in the temperature range of 1250 – 1500 °C. Increasing the temperature to 1600 °C does not significantly affect the yield of SiC.

During the research, it was established that the most relevant is chemical-thermal deposition from a gaseous mixture of methane and silicon tetrachloride, during which stoichiometric deposition of SiC is achieved without damage to carbon fibers in carbonized carbon plastics with a carbidized matrix.

The paper defines the theoretical equilibrium constants of representations of thermochemical reactions. Formulas for evaluating the productivity of a thermochemical reactor under the conditions of a quasi-equilibrium regime of silicon carbide deposition have been determined.

Key words: pyrocarbide, carbide-silicon composite materials, carbon, silicon, silicon tetrachloride, methane.

Стаття надійшла до редакції 05.10.2023 р.

УДК 669.2

DOI <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-2-12>

Критська Тетяна Володимирівна, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID 0000-0001-6933-0460

Баженов Євгеній Васильович, старший науковий співробітник, кандидат технічних наук, АТ «ІНСТИТУТ ТИТАНУ», ORCID: 0000-0002-2889-788X

«КРЕМНІЙ З ПІСКУ» – ЕТАП РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЇ НАПІВПРОВІДНИКОВОГО КРЕМНІЮ: ДОСВІД І ПЕРСПЕКТИВИ

На основі аналізу сучасних методів отримання напівпровідникового кремнію виділено критичні фактори, що впливають на перспективи розвитку галузі – це проблеми сировинного забезпечення та висока енергоємність виробничих процесів.

Як альтернативне рішення, запропоновано метод отримання кремнію напівпровідникової якості безпосередньо з кварцового піску, що виключає використання дорогих, дефіцитних кварцитів та деревного вугілля. Забезпечення енергетичної ефективності методу здійснюється завдяки виключенню з технології багатотоннажного, енергоємного процесу карботермічного відновлення кварцитів у руднотермічних пічах (стадія одержання металургійного кремнію, температура до 2000°C, 12-17 МВт·г/т), виключення з подальшої технології методів високоенерговитратних операцій розподільчої конденсації ПГС (температура нижче – 60°C), вибухонебезпечного високотемпературного процесу синтезу хлористого водню (температура до 2300°C), а також операції високотемпературного гідрування тетрахлориду кремнію (температура ~ 1270°C).

Перевагою нової технології є також можливість утилізації техногенних відходів абразивної, електродної промисловості, кремній органіки та інших кремнійовмісних відходів.

Проведення активування шихтової композиції в твердій фазі забезпечує її ефективне низькотемпературне хлорування в шахтному хлораторі. Подальші етапи технології – ректифікаційне очищення тетрахлориду кремнію, низькотемпературне гідрування з метою одержання силанів, постадійна сепарація компонентів ПГС (суміш силанів, хлористого водню, водню).

Нова технологія забезпечує можливість подальшого одержання стрижнів полікристалічного кремнію за методами: піроліза моносилану (Duron-процес), водневим відновленням кремнію (CVD-процес), або гранульованого кремнію (піролізом моносилану у псевдоскрапленому шарі частинок кремнію – Dassel-процес).

Застосування у новій технології молоді енергоємних процесів одержання та очищення силанів, утилізації та реверсування проміжних технологічних продуктів відкриває можливості варіативного використання відомих технологій стосовно актуальних вимог споживачів до якості полікристалічного кремнію.

Ключові слова: кварцовий пісок; кремній полікристалічний; напівпровідникова якість; енергоємність; ресурсозбереження.

Оцінка проблеми. В умовах, що склалися, відновлення промисловості України має бути орієнтоване на наукомісткі галузі, що мають багаторічну історію становлення та значний практичний потенціал. Практичне вирішення завдання полягає у побудові виробничих схем на основі сучасних технологій та обладнання. Зокрема, для відновлення виробництва кремнію напівпровідникової якості зусилля мають бути спрямовані на розробку чи придбання сучасних технологій, що забезпечить органічну інтеграцію України у схеми світового виробництва, підвищить інтерес інвесторів та створить довгострокові перспективи співпраці, дозволяючи згладжувати гострі кути ринкової конкуренції.

Очевидно, що напрям роботи має відповідати світовим тенденціям, головна з яких – забезпечення екологічної, енергетичної та економічної ефективності. Прикладом може

бути Програма “Європейський зелений курс” (European Green Deal – далі EGD) [1–3], що складається з кількох основних стратегічних завдань, зокрема:

- підвищення енергоефективності промислових процесів;
- впровадження економіки замкнутого типу, так званої циркулярної економіки;
- розширення застосування технологій зі скороченням викидів CO₂.

Пропонована технологія дозволяє вирішити завдання поточної оптимізації отримання кремнію напівпровідникової якості для пристроїв електроніки та фотовольтаніки в рамках реалізації концепції EGD:

- зняти обмеження сировинного забезпечення;
- розв'язати завдання в напрямку декарбонізації виробництва;
- зменшити витрати енергії;
- розв'язати завдання екологічної оптимізації шляхом розумної утилізації техногенних відходів абразивної, електродної промисловості, промисловості кремнійорганічних сполук.

Розвиток технології. Практика виробництва кремнію напівпровідникової якості передбачає отримання полікристалічного кремнію (далі ПМК) у вигляді стрижнів, що формуються осадженням кремнію (CVD – процес, Chemical Vapor Deposition) у реакторах водневого відновлення трихлорсилану (SiHCl₃, далі – ТХС). Найбільшим світовим визнанням користується технологія так званого Siemens-процесу (оцінно, до 80% світового виробництва ПМК), що становила протягом багатьох років предмет професійного інтересу колективу фахівців Запорізького титано-магнієвого комбінату (ЗТМК, м. Запоріжжя, Україна) [4].

Домінування у «просторі та часі» технології «Siemens-процесу» зумовлено низкою її переваг:

- відносна простота технологічної та технічної організації;
- невисока собівартість реагенту, що витрачається в CVD-реакторі – ТХС;
- можливість ефективного отримання ТХС із показниками чистоти, що гарантують задану якість кінцевого продукту – ПМК;
- високий рівень вилучення кремнію з ТХС і висока швидкість осадження кремнію з газової фази в процесі формування полікристалу в CVD-реакторі.

У той же час застосування громіздких багатотоннажних капіталомістких енерговитратних переділів формує сучасні «претензії» до Siemens-процесу, а саме до його складових:

- процесу карботермічного відновлення кремнію (використання дефіцитних кварциту та деревного вугілля, плавлення металу при температурах 1800-2400°C);
- використання хлороводню (одержуваного у факелі, температура до 2500°C);
- енерговитратному очищенню хлорсиланів при низьких (-30°C – -80°C) температурах;
- невисока продуктивності безпосередньо CVD-процесу.

Істотний недолік вихідної схеми полягає у отриманні значних обсягів попутного продукту – тетрахлориду кремнію (SiCl₄, далі – ТК), рис. 1.

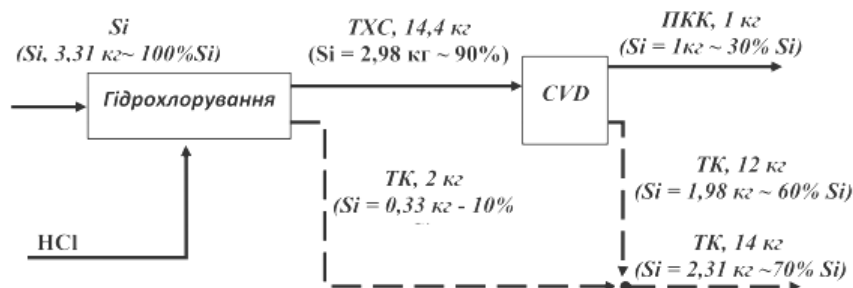


Рисунок 1 – Схема утворення ТК та баланс кремнію при реалізації «Siemens-процесу»

Ефективність та логічна завершеність комплексу процесів отримання ПМК значно підвищуються введенням конверсії ТК у ТХС шляхом гідрування:



Вирішення проблеми наведено у схемі конверсії ТК у ТХС високотемпературним гідруванням (рис. 2). Реверс у процес побічних речовин, що містять кремній, забезпечує зниження собівартості, зберігає чистоту реагентів, зменшує екологічні проблеми – зі зменшенням витрат хлороводню. Докладний аналіз технології виконано у роботі [5].

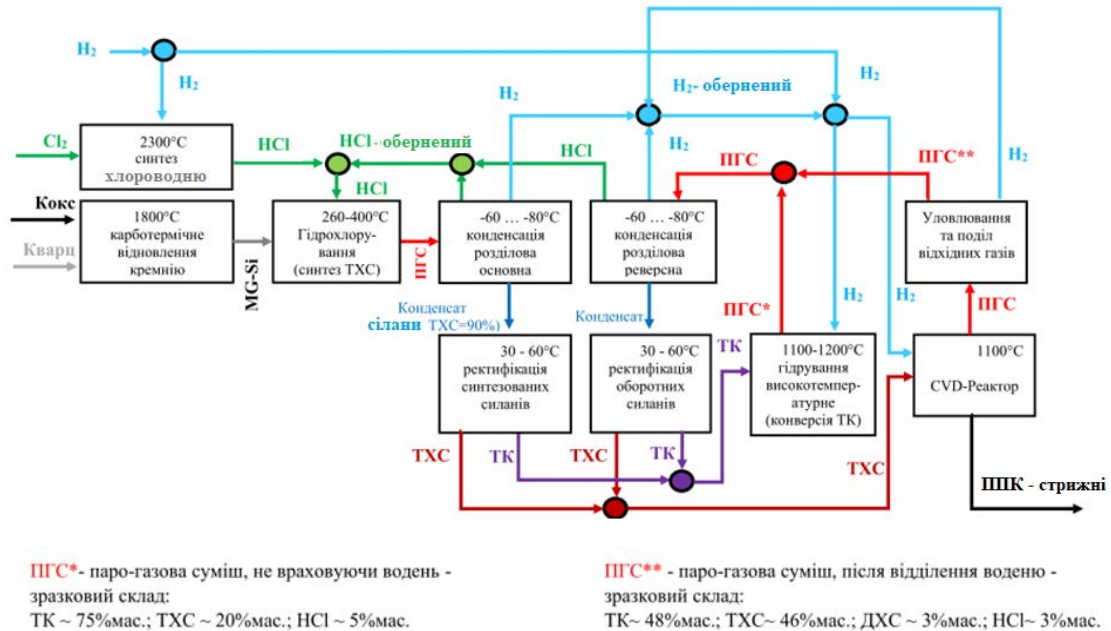


Рисунок 2 – Схема (спрощено) процесу отримання ПСК з конверсією ТК у ТХС високотемпературним гідруванням

Процес ведеться за нормальної температури 1100–1200°C. Перші реалізації процесу забезпечували рівень конверсії ТК в ТХС лише на рівні 12–13% мас. Відповідно до законів термодинаміки, рівновага реакції (1) може бути зміщена вправо за рахунок підвищення тиску. Наприклад, при тиску 0,6 МПа конверсія ТК ТХС становить вже 20–25% мас.

Подальша оптимізація технології отримання ПСК реалізована запровадженням процесу низькотемпературного (500–600°C) каталітичного гідрування при підвищеному тиску (варіанти, 1,2–4 МПа). Крім оптимізації матеріальних потоків суттєво знижується енергоспоживання (оцінно, у 4 рази), підвищується ступінь конверсії тетрахлориду кремнію (оцінно, до 30–32% мас.). Такий підхід вже протягом значного періоду часу визнаний перспективним для вдосконалення виробництва ПСК [6].

Процеси каталітичного гетерогенного гідрування ТК з метою отримання ТХС передбачають застосування каталізаторів (Cu, Fe, Al), що забезпечує значне підвищення швидкості реакції, збільшення виходу ТХС, зниження температури та енергоємності процесу [5]. Наявність у вихідному MG-Si домішкових елементів (Fe, Al) є додатковим сприятливим фактором.

Процес конверсії ТК у ТХС фірмою Union Carbide, США [7-8] реалізується гідруванням за схемою:



Процес ведеться при температурі 500°C та тиску 3,6 МПа у присутності мідного каталізатора (до 4 %мас.). Реакція оборотна, автотермічна, відрізняється високою швидкістю, з досягненням рівноваги протягом 20 с. Конверсія ТК становить 38%.

Як видно із схеми, процес отримання ПСК у вигляді стрижнів переорієнтований на піроліз моносилану (SiH_4 , далі – МС), що має як техніко-економічні переваги, але також і деякі технічні недоліки. У схему запроваджено енергоефективний процес конверсії силанів – каталітичне диспропорціонування ТХС. Трихлорсилан, одержуваний у процесі гідрування ТК, послідовно, у певних пропорціях переводиться в хлорсилани з фінішною конверсією їх частини у МС (відображено на схемі рис. 3).

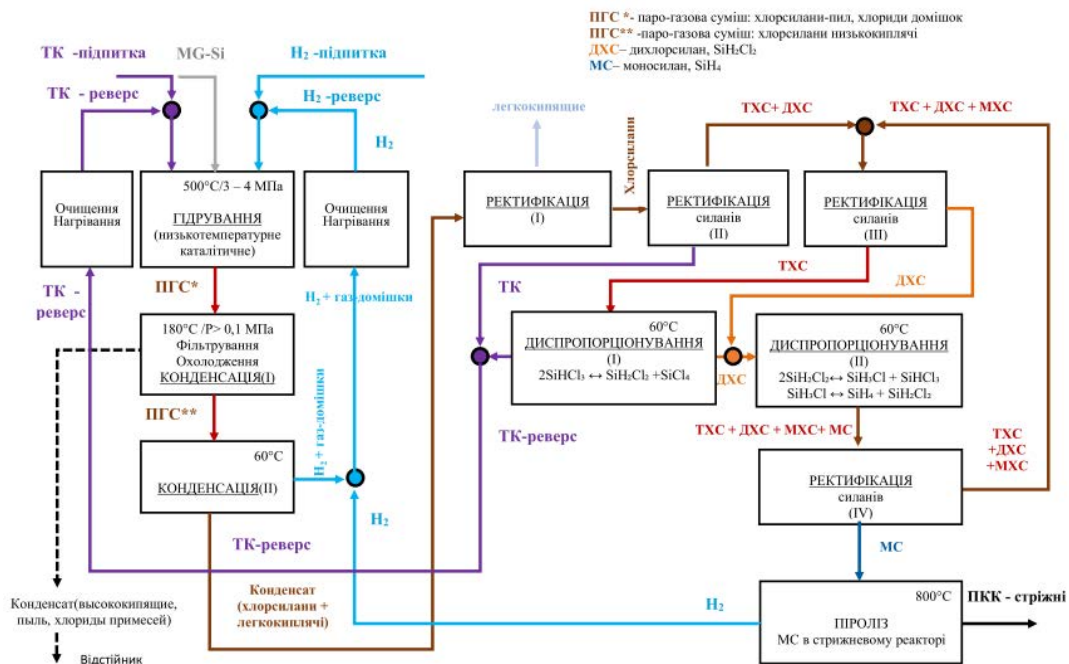


Рисунок 3 – Схема низькотемпературного каталітичного гідрування ТК та диспропорціонування силанів

На рис. 3 представлена у спрощеному вигляді виробничо-технологічна схема фірми Union Carbide, США (варіант з використанням покупної сировини – тетрахлориду кремнію та металургійного кремнію).

Реалізація схеми дозволяє використовувати такі технічні переваги МС, як його хімічна інертність по відношенню до ряду конструкційних матеріалів та явні переваги його сепарації від інших силанів (через значну відмінність температур конденсації, для МС конденсація проводиться в діапазоні температур 55–59°C). Перевагою технологічної схеми є можливість використання CVD-реактора як установки піролітичного розкладання МС. Незважаючи на енергоємність та невисоку продуктивність процесу, собівартість ППК у цьому випадку значно зменшується насамперед за рахунок оптимізації техніко-економічних показників схеми загалом. Ця схема застосовна для ППК як електронної, так і «сонячної» якості.

Відомі варіанти оптимізації технології отримання ППК стосуються як розробки нових процесів, і поєднання відомих процесів у єдиних виробничих комплексах. У загальному випадку промислової технології можна представити як систему, що забезпечує вирішення великої кількості завдань, що складається з певної кількості цільових критеріїв.

Для виробництва полікристалічного кремнію можна виділити такі критерії:

- 1) економічна ефективність;
- 2) енергетична ефективність;
- 3) вихід цільових продуктів;
- 4) сировинне та енергетичне забезпечення технології;
- 5) ступінь чистоти одержуваних продуктів;
- 6) безпека роботи реакторів (апаратів);
- 7) стійкість реакторів (апаратів) у часі роботи;
- 8) екологічна безпека технології.

Оцінка ефективності системи може призвести до ситуації, коли жодний критерій не може бути поліпшено без погіршення будь-якого іншого. Як приклад може бути наведена технологія компанії REC (Норвегія – США) [9, 10], яка базувалася на виробництві полікристалічного кремнію силановим методом і визнана на початку ХХІ століття найбільш успішною у світі. Комерційні переваги компанії REC забезпечувалися високою конкурентоспроможністю за рахунок підвищення чистоти кремнію, що виробляється, однак за наявності далеко не оптимальних технічних критеріїв. Наприклад, швидкість осад-

ження кремнію була майже вдвічі нижчою, ніж у трихлорсилановому CVD-процесі, а енерговитрати (200–220 кВт*год/кг) помітно вищі, ніж у німецьких фірм Wacker (120 кВт*год/кг) та Centrotherm (90 кВт * год/кг) [11]. Проте частка продукції фірми REC на світовому ринку на той час становила понад 50%.

В рамках залишкової множини 1) – 5), критерії відрізняються високим ступенем взаємної функціональної залежності.

Як функціонал розвитку системи, що оптимізується, можна виділити критерій економічної ефективності. Рішення очевидно – економічна ефективність є відображенням енергетичних витрат і витрат, пов'язаних із використанням вихідної сировини та якістю цільового продукту.

Пропоноване до розгляду технічне рішення – заміна дорогих і дефіцитних кварцитів на доступний і значно дешевший кварцовий пісок – вихідно створює потенціал економічних перспектив: суттєво розширюються можливості забезпечення виробництва недефіцитною сировиною, без обмежень у обсягах споживання та часу користування ресурсом.

Кварцовий пісок як сировинний матеріал. Джерелом кремнію в сучасних технологіях промислового виробництва ПКК був і залишається діоксид кремнію (SiO_2) [4, 12]. У природі він зустрічається у вигляді жильного кварцу, кварцитів, пісків та кварцито-подібних пісковиків.

Житловий кварц, що складається з агрегованих кристалів кварцу, що зрослися – найбільш чиста сировина. Зміст сторонніх домішок мінімальний.

Кварцити. У структурі кварцитів присутні домішки різних мінералів як включень між кварцових зерен, так і включень в кварцові зерна.

Піски кварцові складаються з окремих зерен кварцу і є продуктом руйнування корінних покладів.

Кварцито-подібні пісковики характеризуються наявністю в пісках в'язучих компонентів, що призводить до їхньої цементації.

Сучасні процеси промислового виробництва ПКК високочутливі до якості використовуваного кварцу. Наявність у сировинних матеріалах домішкових елементів значною мірою визначає технологічні особливості та техніко-економічні показники виробництва ПКК. Понад те, і кварц і кварцити різних родовищ накладають свої особливості на технологічні процеси з різного ступеня відновлюваності.

Якість кварцової сировини, придатного виробництва кристалічного кремнію напівпровідникової якості, має відповідати «усередненому» хімічному складу [12] (табл. 1).

Таблиця 1 – Середній хімічний склад кварцової сировини для технології [12]

SiO_2 (%мас.)	Al_2O_3 (%мас.)	TiO_2 (%мас.)	Fe_2O_3 (%мас.)	CaO (%мас.)	MgO (%мас.)
від 98,62 до 99,55	від 0,02 до 1,00	від 0,001 до 0,1	від 0,04 до 0,87	від 0,03 до 0,3	від 0,001 до 0,1

Відповідно до вимог до якості використовуваних кварцитів у традиційних технологіях отримання ПКК, вміст домішок не повинен перевищувати 50...100 ppm (0,005–0,01% мас.) [13]. У той же час, при тому, що в природі є родовища кварцу та кварцових пісків з нижчим вмістом домішок – менше 1 ppm (0,0001% мас.) [14] – наявність екологічних та логістичних обмежень призвело до практики використання сировинних матеріалів більш низької якості, з більш високим вмістом домішок, що потребує додаткового очищення.

На даний час, як було зазначено, перша стадія очищення реалізується шляхом карбо-термічного відновлення кварцитів з отриманням MG-Si. Відповідно до можливостей існуючої технології отримання MG-Si з концентрацією домішок не більше 1–2% мас. потрібно дотримання жорстких умов як у сировині, так і по відновнику.

Кварцові піски за фізико-хімічними параметрами незначно відрізняються від кварцитів, що застосовуються у традиційних схемах виробництва ПКК [15, 16], проте мають значно більший промисловий потенціал внаслідок широкого поширення в природі.

Можлива нестабільність характеристик сировини тягне за собою або коригування існуючої технології, або застосування нових технологічних схем.

Наприклад, з метою розширення сировинної бази шляхом залучення до переробки кварцових пісків у Норвегії, Японії, РФ робилися спроби ведення процесів із попередньо брикетованою шихтою. Проблеми брикетування були визначені фізичною особливістю кварцу – здатністю до зворотного процесу фазового переходу та зміні свого об'єму при нагріванні. Відома низка енантіотропних перетворень: фазовий перехід α -кварцу в β -кварц при температурі 573°C призводить до збільшення об'єму на 0,8%, а фазове перетворення β -кварцу в β -кристобаліт при 870°C супроводжується збільшенням об'єму на 14,7% [17]. Наслідок – деструкція брикету. Руйнування брикету призводить до порушення газодинаміки, інтенсивного винесення пилоподібних частинок, порушення стехіометрії хімічних реакцій. Таке становище ускладнює управління та порушує стабільність процесу у часі.

Таким чином, при всій актуальності завдання залучення до переробки кварцових пісків виникають об'єктивні проблеми практичної реалізації технологічних процесів у промисловому масштабі.

Актуальність роботи створила організаційні передумови, а наявність промислової бази та досвіду роботи дозволили вперше у промисловому масштабі реалізувати процес отримання ТК, у якому кварцовий пісок був використаний як сировинний компонент [18, 19]. Отриманий результат узагальнив наявний досвід робіт [20–22] у цьому напрямі.

Пропозиція з використання кварцового піску у технології низькотемпературного каталітичного гідрування.

Внаслідок близькості фізико-хімічних властивостей із кварцитом, кварцовий пісок може бути використаний у концептуальній схемі отримання ПКК через отримання ТК з кварцового піску з прийнятними енергетичними та економічними показниками.

На рис. 4 наведена принципова схема отримання ПКК за технологією низькотемпературного каталітичного гідрування з використанням як проміжний продукт ТК. Отримання ТК реалізується хлоруванням кварцового піску, що виконується після послідовності підготовчих технологічних переділів (рис. 5).

Запропонована інтеграція (рис. 4) рішень отримання ТК з кварцового піску в існуючі концептуальні схеми отримання ПКК [23] зберігає переваги очищення та сепарації хлорсиланів.

У шихту вводиться спеціально підготовлений, широко поширений кварцовий пісок, а також, як так званий «енергодонор» – матеріали, що містять кремній, техногенного походження:

- відпрацьована контактна маса процесу синтезу органосиланів ($\text{Si} \sim 70\%$);
- відходи переробки кускового чорного карбїду кремнію ($\text{SiC} \sim 85\%$, $\text{SiO}_2 \sim 8\%$, $\text{C} \sim 3\%$);
- відходи процесів виробництва карбїду кремнію (у печах Ачесона);
- шихта, що частково прореагувала, зростки ($\text{SiC} \sim 50\text{-}70\%$, $\text{SiO}_2 \sim 13\%$, $\text{C} \sim 5\%$).

Реалізація хлорування кремнієвого піску за запропонованою технологією. У запропонованій технології (схема на рис. 4) поряд із рішенням головного вихідного завдання – розширення сировинних джерел та виключення дорогого дефіцитного вуглецевого відновника – вирішується проблема зменшення енерговитрат на виробництво.

У шихту вводиться спеціально підготовлений, широко поширений кварцовий пісок, а також, як так званий «енергодонор» – матеріали, що містять кремній, техногенного походження:

- відпрацьована контактна маса процесу синтезу органосиланів ($\text{Si} \sim 70\%$);
- відходи переробки кускового чорного карбїду кремнію ($\text{SiC} \sim 85\%$, $\text{SiO}_2 \sim 8\%$, $\text{C} \sim 3\%$);
- відходи процесів виробництва карбїду кремнію (у печах Ачесона);
- шихта, що частково прореагувала, зростки ($\text{SiC} \sim 50\text{-}70\%$, $\text{SiO}_2 \sim 13\%$, $\text{C} \sim 5\%$).

Реалізація хлорування кремнієвого піску за пропонованою технологією. У запропонованій технології (схема на рис. 4) поряд із рішенням головного вихідного завдання – розширення сировинних джерел та виключення дорогого дефіцитного вуглецевого відновника – вирішується проблема зменшення енерговитрат на виробництво.

Основа енергоефективності – проведення процесів у твердій фазі, знижуючи температурні режими, що дозволяє виключити з балансу енерговитрат приховану теплоту

плавлення шихти. Системне зниження температури ведення процесів зменшує розсіювання енергії у навколишнє середовище, спрощує процедури очищення, охолодження та утилізації відхідних газів, зменшує втрати енергії (на охолодження, конденсацію) при переміщеннях продуктів між операціями.

Базове рішення засноване на реакції хлорування кварцового піску у присутності вуглецю:

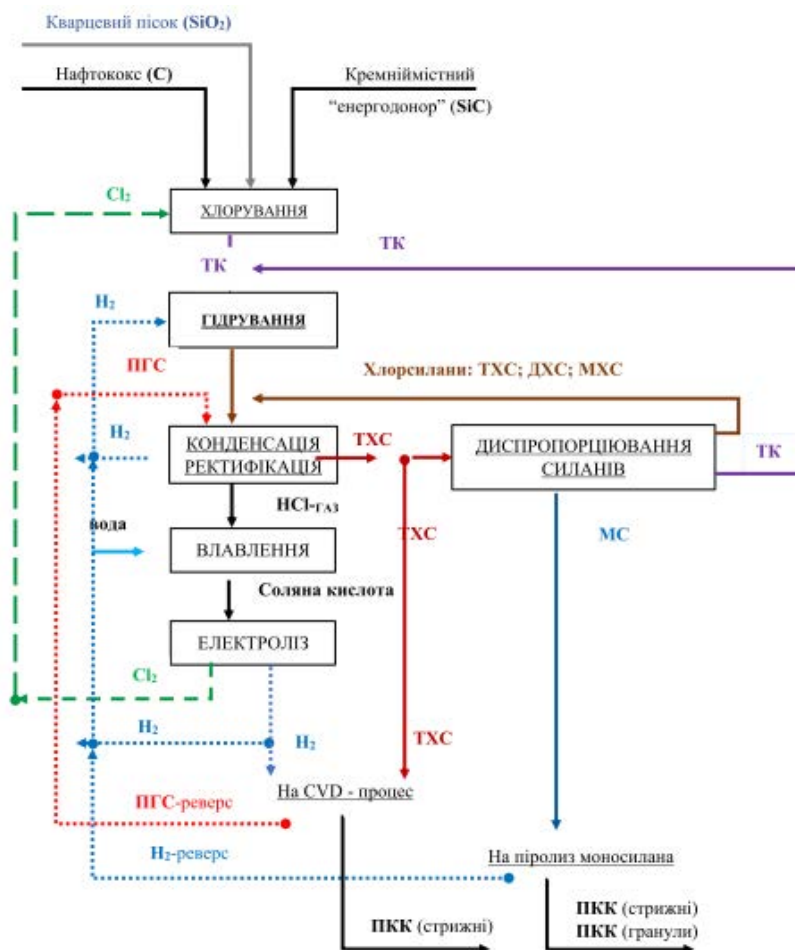
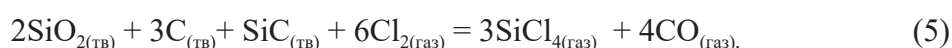


Рисунок 4 – Принципова схема інтеграції процесу хлорування кварцового піску до схеми отримання ПКК

Проведення реакції з прийнятною швидкістю можливе при температурах вище 1000°C. Проте екзотермічний характер реакції (3) слабо виражений і не забезпечує необхідну температуру ведення процесу. Як ефективний «енергодонор» пропонується карбід кремнію [23]:



Об'єднання реакцій (3) та (4) задає стохастичне співвідношення компонентів реакції хлорування:



Хлорування кварцового піску визначається багатостадійним процесом (схема наведена на рис. 5). Застосування зазначених «енергодонорів» дозволяє отримувати та за необхідності керувати температурою перебігу реакцій хлорування без підведення енергії ззовні – за рахунок хімічної енергії.

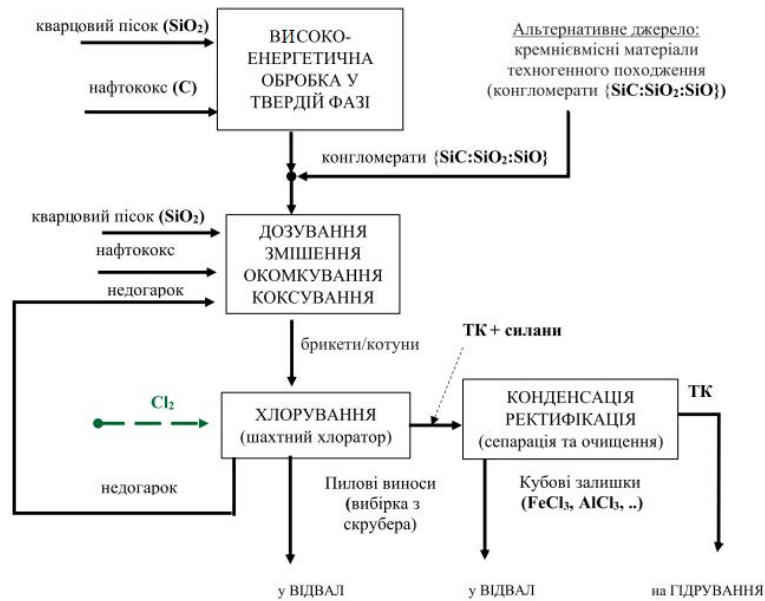


Рисунок 5 – Принципова схема технологічного процесу хлорування

Крім цього, підвищення ефективності процесу хлорування може бути забезпечене проведенням високоенергетичної обробки брикетів шихти (у складі кварцовий пісок, нафтококс) у твердій фазі [23], що збільшує вихід ТК – цільового продукту хлорування в шахтному хлораторі.

Варіантами процесу високоенергетичної обробки суміші у твердій фазі при температурах 1800–2000°C можуть бути:

- обробка суміші у печі опору з нерухомим шаром;
- обробка суміші в електротермічній печі киплячого шару.

Піч опору з нерухомим шаром для високоенергетичної обробки [23]. Застосовувалася автоматизована стандартна промислова установка, що забезпечує безвідходне виробництво. Ступінь вилучення кремнію (97-99% від теоретично можливого). У шихтовій суміші йдуть фізико-хімічні перетворення, що генеруються тепловою дією струму, який пропускається через kern. Навколо kernу концентричними шарами утворюються кристалічні продукти. Після завершення процесу піч охолоджується, а отриманий кусковий матеріал (так звані «зростки» продуктів реакцій, що протікали – SiC, Si, SiO, SiO₂) вивантажується, дробиться і сортується. Виділяють фракцію -50+10 мм, що направляється на наступний переділ підготовки до хлорування – дозування, змішування, грудкування. Дрібниця, фракція -10 мм, повертали на шихтовку нових процесів.

Електротермічна піч киплячого шару високоенергетичної обробки [23]. Застосовувалась автоматизована промислова установка, у якій у псевдокиплячому шарі створюється високореакційне середовище з діоксиду кремнію та вуглецевих частинок, через які проходить електричний струм. В результаті теплогенерації та інтенсивного перемішування компонентів шихти в робочому обсязі створюється поле ефективного теплообміну, що забезпечує можливість ведення зазначених реакцій відновлення та перетворення кремнезему. В результаті утворюється дисперсний порошок, що передається на наступний переділ – дозування, змішування, грудкування.

Як розширення ідей розвитку технології може бути запропонований альтернативний варіант отримання «енергодонора» – карбиду кремнію. В якості такого рішення розглядається технологія електротермічного синтезу SiC в реакторі киплячого шару вуглецевих частинок [24].

Взаємозв'язок результатів хлорування в шахтному хлораторі та енерговитрат, що забезпечують температурний режим обробки шихти на переділі високоенергетичної обробки наведено на рис. 6. Подані результати демонструють високий ступінь хлорування за низьких питомих енерговитрат на виробництво ТК – цільового продукту хлорування в шахтному хлораторі.

Рішення щодо температури ведення процесу високоенергетичної обробкою приймається на підставі зіставлення вартості енерговитрат при отриманні проміжного продукту та витрат на ведення процесу хлорування в шахтному хлораторі – графік на рис. 7, побудованого за даними графіків рис. 6.

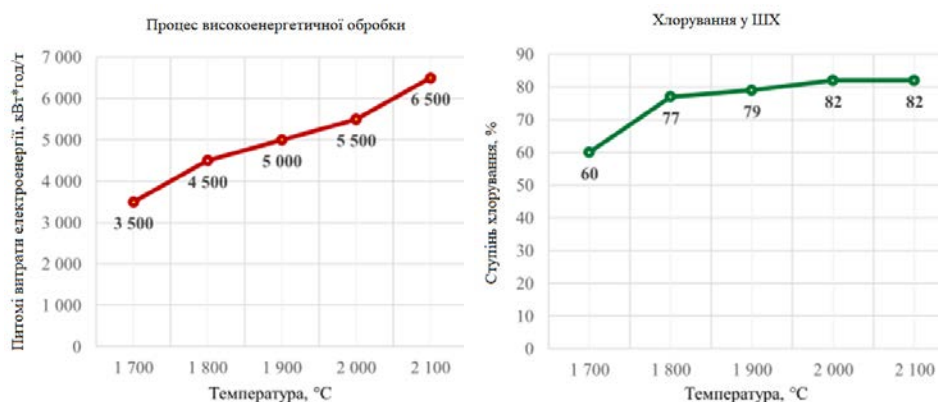


Рисунок 6 – Оцінки параметрів хлорування у шахтному хлораторі від енерговитрат попередньої високоенергетичної обробки кварцового піску

Графік рис. 6 дозволяє виконати зіставлення енерговитрат високоенергетичної обробки та ефективності хлорування, що визначається ступенем хлорування – а саме підвищення температури високоенергетичної обробки забезпечує підвищення ступеня хлорування кварцового піску в шахтному хлораторі. Досвід авторів вказує на втрату продуктивності високоенергетичної обробки при зниженні температури до 1800°C, і нижче. Тому питання про енергоефективність процесу слід розглядати у поєднанні з досягнутою продуктивністю високоенергетичної обробки в діапазоні температур 1800-2000°C. Підвищення температури забезпечує збільшення продуктивності процесу високоенергетичної обробки та збільшує ступінь хлорування кварцового піску у шахтному хлораторі, але веде до зростання енерговитрат. Рішення полягає у пошуку балансу параметрів.

Як альтернативне джерело сировини, що містить кремній, і «енергодонора» для підсихтування до кварцового піску, можуть бути використані дрібна фракція відсіву дроблення кварцитів, аморфний кремнезем від кислотного розтину серпентитами, засипка печей графітації електродів по завершенню процесів («зростки», огарок) [20, 23]. Такі матеріали є побічним продуктом або відходами існуючих виробництв і, відповідно, мають невисоку ринкову вартість.

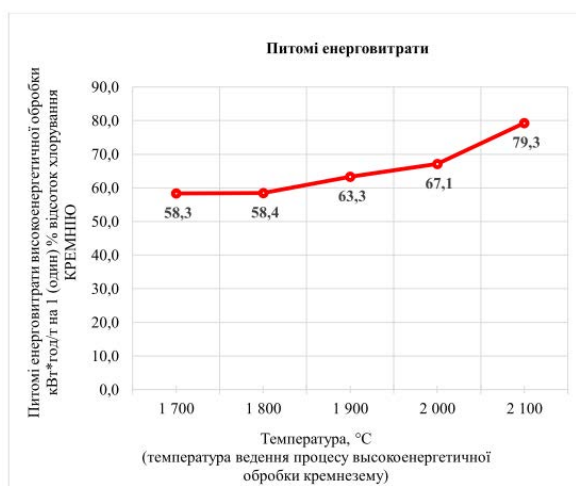
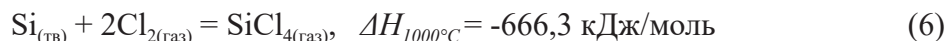


Рисунок 7 – Наведені енерговитрати на 1 (один) % ступеня хлорування кремнезему у шахтному хлораторі

Дозування. Змішення. Огорткування. коксування. Масове співвідношення продукту високоенергетичної обробки та «енергодонора» (згідно схеми на рис. 5) при змішуванні на стадії підготовки до хлорування визначається стехіометрією, що задається об'єднаною реакцією (5). Теоретично $SC: SiO_2 = 1:2$.

Фактичний склад продукту високоенергетичної обробки містить як вихідний SiO_2 , так і ще один високоефективний «енергодонор» – кремній, ефективність якого задана реакцією хлорування:



Відстеження складу продукту високоенергетичної обробки призводить до необхідності коригування співвідношення компонентів на шихтовку. Наявність у продукті високоенергетичної обробки як малоефективних, так і енергетично високоефективних компонентів може призвести до коригування співвідношення $SC:SiO_2$, аж до значень 1:1.

Так, у роботах [18, 20–22] виконано випробування в промислових умовах шихтових сумішей складу «кварцовий пісок + техногенні відходи + сполучне», де як діоксид кремнію використовувався кварцовий пісок вищих сортів за ГОСТ 22551-77. В якості техногенних відходів використовувалися ВКМ (відпрацьована контактна маса) процесу прямого синтезу органосилана ($Si \sim 70\%$; $C \sim 6\%$), відходи переробки кускового чорного карбїду кремнію на шліф матеріали ($SiC \sim 50-70\%$, $SiO_2 \sim 13\%$, $C \sim 5\%$), шлами «чорного» карбїду кремнію ($SiC \ 85-88\%$; $SiO_2 \ 6-8\%$; $C \ 1-3\%$; $Fe_2O_3 \ 2,5-3\%$; $Al_2O_3 \ 0,2-0,3\%$; $CaO \ 0,4\%$). В якості сполучного використовувалися нафтовий кокс (коксува дрібниця ГОСТ 22898-78), високотемпературний кам'яновугільний пек (ГОСТ 1038-75) та технічний лігносульфонат марки А (ТУ 13-0281036-05-89). Під час проведення роботи використовувалися співвідношення $SC:SiO_2$ від 1:1,5 до 1:1,2.

Залежно від виду енергодобавки, що застосовується, формувалася шихта для хлорування в шахтному хлораторі:

– до шматкового матеріалу (продукт з печі опору з нерухомим шаром) фракції -50+10 мм додавали діоксид кремнію та органічне сполучне (дрібниця нафтококсу), а потім обгортували і прожарювали;

– до порошкоподібного матеріалу (продукт з електротермічної печі киплячого шару) додавали оксид кремнію, органічне сполучне (кам'яновугільний пік та/або лігносульфонат натрію, та/або сульфїтцелюлозний луг), брикетували за допомогою брикетуючих пресів або обгортувалися на грануляторі. Отримані брикети або котуни піддавалися термообробці.

Коксування підготовленого шихтового матеріалу проводили при температурі $800^\circ C$ в нагрітих газом печах періодичної (ямні печі, прожарювання в ретортах) або безперервної дії (вертикальні печі з безперервним завантаженням, або горизонтальні сушарки). Подібна підготовка брикетів має на меті зниження об'ємних змін при поліморфних перетвореннях кварцу (зазначено вище за текстом), що дозволяє їх використовувати в жорстких умовах карботермічного відновлення кремнезему в рудно-термічній печі [25].

Хлорування. (шахтний хлоратор). Хлорування (схема наведена на рис. 7) підготовленого шихтового матеріалу (брикети, $50 \times 40 \times 40 \text{ мм}^3$) вироблялося хлором у вертикальному футерованому шахтному хлораторі з рухомим шаром та безперервним розвантаженням недогарка [19].

Шихтування виконувалось, виходячи із забезпечення автотермічності процесу. Запуск хлоратора здійснювали шляхом завантаження розігрітих до $800-850^\circ C$ продуктів високоенергетичної обробки суміші. Температурний режим задавався витратою хлору та обмежувався допустимими температурними режимами печі та потужністю системи конденсації. Хлорування велося безперервно, з вивантаженням залишку який не прореагував (огарка). Реакції йшли у твердій фазі.

Оптимізація процесу велася підбором співвідношення $SiO_2:SiC$, що забезпечує максимальне засвоєння хлору без викиду ПГС, та при обмеженні за температурою (не вище $850^\circ C$). Температурний режим задавався апаратними обмеженнями за потужністю системи пилловловлення та конденсації. Вихід недогарка становив 43–46% від маси вихідних брикетів

Оцінка ступеня хлорування – вихід у ТК (за балансом цехового обліку): Si , %мас. 70–80; SiC , % мас. 65–70; SiO_2 , % мас. 35–40.

Розрахунковий час знаходження брикету в зоні реакцій становив залежно від режимів ведення процесу хлорування від 150 до 300 хвилин.

Виходячи з термодинаміки реакції хлорування та розрахункового часу знаходження брикету в зоні реакцій ступінь хлорування SiO_2 , що дорівнює 35–40%, вказує на те, що в локальних зонах розвитку реакцій (3), (4) процес йде при температурах 1200°C–1400°C. Розрахункові значення температурного режиму 2200°C–2300°C, що оптимізують процес за продуктивністю, у заданих апаратурно-технологічних умовах обмежені інтенсивним відведенням тепла парогазовою сумішшю та відведенням тепла через стінки хлоратора [18, 20–22].

Аналіз ведення процесу хлорування виконувався за результатами ситового та хімічного аналізу – таблиця 2.

Таблиця 2 – Ситовий та хімічний аналіз брикетів та недогарка [19]

Джерело інформації	SiO_2 % мас	Al_2O_3 % мас	TiO_2 % мас	Fe_2O_3 % мас	Na_2O % мас	K_2O % мас	п.п.п. % мас
[15]	95,80	2,4	0,16	0,2	0,13	1,03	0,27
[16] (ПК-050-П)	99,30-99,58	0,053-0,097		0,031-0,048			0,12-0,26
[16] (ПК-040-3)	99,58-99,60	0,049-0,086		0,024-0,028			0,14-0,18

Значний вміст фракції +25, розміри якої можна порівняти з розміром вихідних брикетів, вказує на проблеми рівномірності доступу хлору до реакційної маси. Це свідчить про нерівномірний розподіл потоків хлору по перерізу шахти і може призводити до небажаних ефектів (утворення свищів в тілі шихти). Виникаюча ситуація (недоконалість теплообміну, обмеженість площ контакту реагентів) визначає подальший напрямок пошуку шляхів вирішення задачі підвищення продуктивності процесу отримання ТК та ефективності хлорування.

У дрібних фракціях значно зменшено присутність домішкових елементів (табл. 2), що є наслідком їх високої активності взаємодії з хлором та леткості утворених хлоридів. Фізико-хімічні характеристики недогарка визначають доцільність його реверсу на хлорування.

Збільшення ефективності процесу (як за продуктивністю і ступенем вилучення кремнію з кварцового піску, так і зменшення питомої витрати хлору) може бути досягнуто за рахунок збільшення обсягу реактора і потужності системи пиловловлення і конденсації.

Створення реактора зі збільшеним обсягом реакційної зони та з допустимою температурою дозволить значною мірою покращити виробничі характеристики процесу. Так, підвищення температури в зоні реакцій від 800–850 °C на 100 °C тягне збільшення швидкості реакцій в 2–2,5 рази і підвищення ступеня хлорування SiO_2 від 7% до 10% [25, 26].

Технологію хлорування брикетів із кварцового піску та продуктів високоенергетичної обробки суміші було експериментально випробувано на Вільногірському ГМК (Дніпропетровська область, Україна) [19, 23]. Результати експериментальних промислових процесів отримані на агрегаті, що забезпечує продуктивність по ТК 20 тон на добу.

Конденсація. ректифікація. Проведення сепараційної очистки проміжного продукту ТК реалізується послідовними конденсацією та ректифікацією (рис. 7). На стадії виробництва вимоги до якості ТК визначені температурою його кипіння в діапазоні 55–59°C. Кубовий залишок ректифікаційного очищення – трохи більше 2%.

При ректифікації тетрахлорид кремнію ефективно очищується від домішок у вигляді хлоридів та оксихлоридів металів (титану, олова, бору, ванадію та ін.) та неметалів (бору, фосфору).

Очищення ректифікацією ТК від домішок – сполук алюмінію, заліза, марганцю, магнію практично неможливе – тому вирішення задачі мінімізації вмісту таких домішок виконується на попередніх етапах одержання цільового продукту. Реалізація процесів конденсації та ректифікації є традиційною для технології одержання хлоридів кремнію.

Очищений ТК передається на гідрування для конверсії в ТХС.

Інтеграція процесу отримання тетрахлориду кремнію у схему отримання ПКК. Інтеграція процесу отримання ТК шляхом хлорування кварцового піску (рис. 5) у схему виробництва ПКК виконана відповідно до принципової схеми, наведеної на рис. 4. Як видно зі схеми, «шлюзовим» переділом є технологія гідрування ТК з отриманням на виході ТХС. Реакція гідрування:



Наведена на рис. 4 схема поширена у сьгоднішній практиці отримання ПКК. Як приклад – технологія низькотемпературного каталітичного гідрування фірми Union Carbide (США) широко застосовується з 1980 року, при використанні різних модифікацій:

– одержання гранул, або FBR (fluidized bed reactors) – технологія, з використанням як ТХС, так і МС. Використовується фірмами Renewable Energy Corporation (REC – Норвегія, із заводами США), Texas Instruments (США), Wacker (“Wacker Polysilicon”, Німеччина), MEMC (США);

– отримання стрижнів термічним розкладанням моносилана: фірми Коматсу (Японія), Schmid (Німеччина), ЗТМК та Кремнійполімер (м. Запоріжжя, Україна).

На виході з конвертора одержують парогазову суміш силанів. Парогазова суміш на скрубери піддається очищенню від дрібнодисперсного пилу і надходить на межі фільтрації, охолодження, конденсації.

Наступна ректифікація дозволяє виконати поділ та очищення отриманих в результаті гідрування силанів. Багатостадійні процеси ректифікаційної сепарації та очищення силанів дозволяють організувати рецикл побічних і проміжних кремнійвмісних продуктів, що суттєво оптимізує вирішення завдань зниження собівартості та покращення екологічності. Енергоефективність процесів визначається невисокими температурами (до 60°C) ректифікації та усуненням енерговитрат на глибоке охолодження хлорсиланів, що очищаються.

Складова частина технології – диспропорціонування ТХС з метою отримання моносилану (SiH_4). Крім переваг, наведених при загальному описі схеми на рис. 4, введення каталітичного диспропорціонування дозволяє при температурах менше 60°C виконувати конвертацію силанів з отриманням цільових компонентів у потрібному обсязі. Таким чином, схема забезпечує варіативність технології, що в залежності від прийнятої схеми отримання полікристалічного кремнію може включати:

- високочистий ТХС (при реалізації CVD-процесу отримання стрижнів ПКК),
- високочистий МС з наступним піролізом:
- для отримання стрижнів полікристалічного кремнію, що використовуються у технологіях силової електроніки та спецзастосування;
- для реалізації CVD-процесу, модифікованого Union Carbide;
- для одержання гранул полікристалічного кремнію в киплячому шарі (FBR-процес у рамках гідридної схеми Union Carbide).

Переваги роботи з моносиланом полягають у можливостях забезпечення високого ступеня очищення ТХС від металевих домішок при змішуванні МС і ТХС перед реактором водневого відновлення. Зберігаючи широке визнання, що став класичним Класичний процес водневого відновлення ТХС в CVD-установках зберігає широке визнання і, як і раніше, знаходиться у постійному розвитку та вдосконаленні [28–30].

Хлористий водень є побічним продуктом низки процесів (гідрування ТК, водневе відновлення ТХС у CVD-реакторі) і утворюється у значних обсягах. Хлористий водень добре уловлюється водою, при цьому утворюється соляна кислота (27,5%–38% водний розчин HCl). Введення спеціальної процедури уловлювання хлористого водню після конденсації та ректифікації силанів шляхом з'єднання з водою та отриманням соляної кислоти дозволяє вивести з технологічної схеми енерговитратні операції конденсаційного поділу хлоридів.

Електроліз. Повернення реагентів – водню та хлору – у технологічний процес (рис. 4) виконується шляхом електролізу соляної кислоти з наступним реверсом водню на гідрування в реактор киплячого шару та реверсом хлору на переділ хлорування. Електроліз соляної кислоти виконується в автономному автоматизованому модулі розкладання соляної кислоти на хлор та водень.

Електроліз соляної кислоти забезпечує технологічний, енергетично та екологічно ефективний напрямок регенерації найважливіших реагентів запропонованої техноло-

гічної схеми. Як варіант промислового обладнання, може бути запропоновано модульний автоматизований комплекс відомої фірми Thyssen Krupp Uhde Chlorin Engineers [30] (рис. 8), який має широке застосування.

Висновок. У пропонованій технологічній схемі енергоефективність забезпечується тим, що високоенергетична обробка при високих температурах ведеться тільки з частиною кремнезему (не більше 30–50% – залежно від прийнятої схеми шихтування брикетів для хлорування), загальний обсяг кремнезему переводиться в ТК при значно менших температурах шляхом подальшого хлорування (не вище 800°C–850°C) та гідрування отриманого ТК (не вище 500°C–600°C).

У технологічній схемі, що пропонується до розгляду, зберігається принцип замкнутості по хлору, водню, воді, хлористому водню, а також передбачені можливості рециркуляції одержуваних хлорсиланів.



Рисунок 8 – Зовнішній вигляд діафрагмового електролізера [30]

Трансформація технологічної схеми пов'язана із зміною апаратної лінійки щодо схеми одержання ТХС карботермічним способом. Залежно від актуальних виробничих потреб пропозиція може бути реалізована у разі:

- заміни покупного ТК хлорсиланом власного виробництва;
- нарощування потужностей виробництва ПМК шляхом комбінування роботи на покупному ТК та хлорсилані власного виробництва;
- виробництво ПМК при відмові від покупного ТК.

Запропоновані технологічні рішення забезпечують перспективи для логіки розвитку, надаючи варіативність вибору технологій отримання різних видів ПМК та монокристалічного кремнію з урахуванням актуальних вимог до якості для приладів електроніки та сонячної енергетики.

Запропоновані технологічні рішення значною мірою знімають екологічні проблеми – насамперед шляхом зменшення викидів в атмосферу оксидів вуглецю, кремнієвого пилу, хлоридів.

Кількісні оцінки економічної ефективності нової технології визначаються можливістю зниження собівартості полікристалічного кремнію більш ніж у 2 рази та зниженням капітальних витрат при промисловій реалізації в 1,7 разів – у порівнянні з традиційною технологією виробництва полікристалічного кремнію.

Крім традиційної оцінки ефективності технології, слід зазначити стратегічні моменти – введення у переробку кварцового піску замість кварциту підготовлено логікою розвитку технологічних структур отримання ПМК. Рішення забезпечують як оптимізацію собівартості, так і гарантії забезпечення сировиною за умов розширення попиту на ПМК.

Актуальність питання полягає в необхідності підвищення об'єктивності в оцінюванні енергетичної ефективності тієї чи іншої технології шляхом зіставлення сумарних

витрат енергії на одержання виробу (включаючи витрати на видобуток сировини та проміжні продукти) та сумарного дебету енергії, одержуваного за час життя виробу в реальних умовах експлуатації.

Перспективи прогноуються у напрямку розвитку технології киплячого шару та забезпечуються наявністю технологічного обладнання, що дозволяє створювати необхідні температурні, баричні та часові параметри забезпечення реакцій процесу хлорування. Конкретні кроки реалізації:

- вдосконалення підготовки реагентів до процесу шляхом підвищення їхньої реакційної здатності енергетичним накачуванням [31];
- удосконалення підготовки реагентів до процесу з метою збереження активованого стану до вступу в реакцію;
- підвищення реакційної площі ведення процесу;
- керування часом знаходження «реакційного конгломерату» в зоні температур, що визначають реакційну зону;
- активізація реакцій подачею енергії до зони підготовки реакцій.

ПОДЯКА



Значний внесок у роботу як організатор та ідеолог зробив к.т.н. **Шварцман Леонід Якович** (1941–2021), Лауреат премії Ради Міністрів РССО (1985), член-кореспондент Академії інженерних наук України, заслужений винахідник України, науковий консультант Міжнародного інформаційного центру О. Нобеля в Україні. Вся творча діяльність Леоніда Яковича присвячена роботі у Запорізькому титано-магнієвому комбінаті. У творчому списку Леоніда Яковича понад 140 патентів та авторських свідоцтв, 268 публікацій у науково-технічних виданнях, у тому числі монографія «Технологія напівпровідникового кремнію», яка стала і протягом багатьох років є настільною книгою для інженерів і вчених, які забезпечують існування та розвиток технології напівпровідників.

Бібліографічний перелік

1. Green New Deal for Europe (2019) Edition II, предисловие Энн Петтифори Билл Мак Киббен. URL: <https://report.gndforeurope.com/>
2. Европейский зеленый курс: формирование будущего Восточного Партнерства. Экологическая политика стран Восточного партнерства в условиях ЕЗК. Аналитический документ. Авторский коллектив: Андрусевич Андрей, Андрусевич Наталия, Козак Зоряна, Мищук Зоряна. Ресурсно-аналитический центр «Общество и окружающая среда». 2020. 64 с.
3. Зеленый курс Европы – тревога и неопределенность Украины. Владимир Панченко. 24.03.2021. URL: <https://zn.ua/macrolevel/zelenyj-kurs-evropy-trevoha-i-neopredelennost-ukrainy.html>
4. Фалькевич Э. С., Пульнер Э. О., Шварцман Л.Я., Червоний И. Ф., Яркин В. Н., Салли И. В. Технология полупроводникового кремния Москва: *Металлургия*. 1992. 408 с. URL: <http://chemteq.ru/library/inorganic/2072.html>
5. Яркин В. Н., Кисарин О.А., Критская Т.В. Методы получения трихлорсилана для производства поликристаллического кремния. *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*, 2021. Т. 24. № 1. С. 5–26.
6. Аркадьев Андрей Анатольевич Разработка способов синтеза трихлорсилана при повышенном давлении: Диссертация канд. техн. наук: 05.17.01. 2005. 139 с.
7. Bakay Carl (1976). James Process for making silane. Bakay Carl James. United States Patent 3.968.199, July 6, 1976.
8. Antonio L. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering / Antonio Luque (Editor), Steven Hegedus. John Wiley & Sons, 2011. P. 1162.
9. REC-ASA– REC weiteren Anstieg der Production von Polysilicium in bestehenden Anlagen, 20.09.2006. URL: <http://www.recgroup.com/default.asp%3F>,
10. REC-ASA-Quebec für künftige Silizium Erweiterung Gew, <http://www.presseecho.de/finanzen/NA87331252844.htm> 64.Solar.
11. W.C. Brenemann, H.J. Dawson A Comparison of the Trichlorosilane and Silane Routes in the Purification of Metallurgical Grade Silicon to Semiconductor Quality/ Silicon for the Chemical Industry

IV. Geiranger. Norway. June 3-5. 1998. /Ed.: Н.АШье, Н.М. Rong, L. Nygaard, G. Schlussler, J.Kr. Tuzet. Trondheim. Norway. 1998. p.101-112.

12. Червоний І.Ф., Реков Ю.В., Головка О.П., Егоров С.Г., Головка Ю.В., Воляр Р.Н. Основы технологии поликристаллического кремния [Электронный ресурс]. URL: <https://www.sworld.com.ua/simpoz1/98.htm>

13. Критская Т.В., Колобов Г.А. Рафинирование кремния. (Сообщение 2). *Металлургия*, 2010. Вып 21. С.99-104

14. Борисов В.А., Дьяченко А. Н., Кантаев А. С. Определение оптимальных параметров сублимационной очистки гексафторосиликата аммония от примесей. *Известия Томского политехнического университета*, 2010. Т.317. №3. С. 73-76.

15. Будівельні матеріали. Пісок кварцовий. Технічні умови ДСТУ Б В.2.7-131:2007. URL: https://dnaop.com/html/59354/doc-ДСТУ_Б_В.2.7-131_2007

16. Брагина Л. Л. Машкин В.В., Яицкий С.Н. Использование кварцевых песков месторождений харьковской области при производстве флот-стекла. Міжнародна науково-практична студентська конференція магістрантів : тези доп. міжнар. наук.-практ. конф. (м. Харків, 05–08 квіт. 2016 р.). Харків, 2016. Ч. 2. С. 239–240.

17. Гасик М.И., Гасик М.М. Электротермия кремния. Днепропетровск: НМетАУ. 2011. 487 с.

18. Прутцков, Д. В., Криворучко Н. П. Новые технические решения в производстве тетрахлорида кремния. *Цветные металлы*. 2013. № 11. С. 62–64.

19. Прутцков Д. В., Шварцман Л.Я., Криворучко Н.П. Перспективы интенсификации процесса хлорирования кварцевого песка. *Цветные металлы*, 2015. №1. С. 57-60.

20. Прутцков Д. В., Криворучко Н.П. Опыт переработки кремнийсодержащих отходов производства органохлорсиланов. *Цветные металлы*. 2013. № 3. С. 52–56.

21. Прутцков, Д. В., Лебедев В.Н., Криворучко Н.П. Опыт использования брикетированных материалов в электротермии. *Цветные металлы*, 2008. №1. С. 63.

22. Прутцков Д. В., Криворучко Н.П. Опыт освоения технологии выплавки кремния с применением SiC-содержащих материалов. *Цветные металлы*, 2010. №12. С. 53-55.

23. Міжнародний патент WO2015199636A1 Способ получения поликристаллического кремния // Шварцман Л. Я., Прутцков Д. В., Додонов В. Н., Меркер Р. К. Опубл. 06.03.2014р.

24. Бородуля В. А., Виноградов Л. М., Гребеньков А. Ж., Михайлов А. А. Синтез карбида кремния в электротермическом реакторе с кипящим слоем углеродных частиц. *Горение, плазменная химия*, 2015. Т.13. №2, С. 92-102.

25. Дрожжев В. И., Ильичев В.А. Переработка титан-кремниевых концентратов методом хлорирования. *Металлургия и химия титана*, 1968. Т.2. С. 105 – 110.

26. Дрожжев В. И., Ильичев В.А. Хлорирование титан-кремниевых концентратов. II Всесоюзное совещание по хлорной металлургии редких элементов и титана. Гиредмет, 1969.

27. Пат. UA 107606 Спосіб одержання полікристалічного кремнію водневим відновленням трихлорсилану. Опубліковано: 10.06.2016. Автори: Шварцман Л. Я., Баженов Є. В., Троценко Е. А.

28. Шварцман Л.Я., Троценко Э.А., Баженов Е.В., Додонов В.Н. Процесс водородного восстановления трихлорсилана в многостержневых реакторах получения поликристаллического кремния – новые возможности управления для традиционных технологий. *Современные проблемы металлургии*. Национальная металлургическая Академия : Днепропетровск, 2014. №17. С. 84-92.

29. Шварцман Л. Я., Троценко Э.А., Баженов Е.В., Баженов П.Е. Оценка способов изменения скорости осаждения кремния, как условия обеспечения адекватности модели для управления Siemens-Реактором. *Системные технологии*. НМетАУ. Днепропетровск, 2015. №4 (99). С. 109 – 120.

30. Электролиз соляной кислоты. Экологически чистое производство хлора. Проспект фирмы Thyssen Krupp Uhde Chlorine Engineers, Германия. URL: <http://www.tkirus.com/assets/pdf/brochures/ru/TKIS-HCL-Electrolysis-ru.pdf>

31. Богатырева Е. В. Развитие теории и практики эффективного применения механоактивации в технологии гидрометаллургического вскрытия кислородсодержащего редкометалльного сырья. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук: 05.16.02 – Металлургия черных, цветных и редких металлов, 2015. 332 с.

References

1. Green New Deal for Europe (2019) Edition II, foreword by Anne Pettifori Bill McKibben. URL: <https://report.gndforeurope.com/>

2. European Green Deal: shaping the future of the Eastern Partnership. Environmental policy of the Eastern Partnership countries in the context of the EZK. Analytical document. Team of authors: Andrey Andrusevich, Natalia Andrusevich, Kozak Zoryana, Mishchuk Zoryana. Resource and Analytical Center "Society and Environment". 2020. 64 p.

3. Europe's Green Deal – anxiety and uncertainty in Ukraine. Vladimir Panchenko. 03/24/2021. URL:<https://zn.ua/macrolevel/zelenyj-kurs-evropy-trevoha-i-neopredelennost-ukrainy.html>
4. Falkevich E. S., Pulner E. O., Shvartsman L. Ya., Chervony I. F., Yarkin V. N., Sally I. V. Technology of semiconductor silicon Moscow: Metallurgy. 1992. 408 p. URL:<http://chemteq.ru/library/inorganic/2072.html>
5. Yarkin V.N.,Kisarin O.A., Kritskaya T.V. Methods for producing trichlorosilane for the production of polycrystalline silicon. News of higher educational institutions. Materials of electronic technology, 2021. Vol. 24. No. 1. P. 5-26.
6. Arkadyev Andrey Anatolyevich Development of methods for the synthesis of trichlorosilane at elevated pressure: *Candidate's thesis. tech. Sciences*, 2005. 139 p.
7. Bakay Carl(1976). James Process for making silane. Bakay Carl James. United States Patent 3.968.199, July 6, 1976.
8. Antonio L.Handbook of Photovoltaic Science and Engineering / Antonio Luque (Editor), Steven Hegedus. John Wiley & Sons, 2011. P. 1162.
9. REC-ASA– REC weiterenAnstieg der Production von Polysilicium in bestehenden Anlagen, 20.09.2006. URL: <http://www.recgroup.com/default.asp%3F>,
- 10.REC-ASA-Quebec für künftige Silizium Erweiterung Gew, <http://www.presseecho.de/finanzen/NA87331252844.htm> 64.Solar.
11. W. C. Brenemann, H. J. Dawson A Comparison of the Trichlorosilane and Silane Routes in the Purification of Metallurgical Grade Silicon to Semiconductor Quality/ Silicon for the Chemical Industry IV. Geiranger. Norway.June 3-5. 1998. /Ed.: N.AShue, H.M. Rong, L. Nygaard, G. Schlusser, J.Kr. Tuzet. Trondheim. Norway. 1998. p.101-112.
- 12.Chervony I.F.,Rekov Yu.V., Golovko O.P., Egorov S.G., Golovko Yu.V., Volyar R.N. Fundamentals of polycrystalline silicon technology. URL:<https://www.sworld.com.ua/simpoz1/98.htm>
- 13.Kritskaya T.V.,Kolobov G.A. Silicon refining. (Message 2). Metallurgy, 2010. VIP 21. P.99-104
- 14.Borisov V.A.,Dyachenko A. N., Kantaev A. S.Determination of optimal parameters for sublimation purification of ammonium hexafluorosilicate from impurities. News of Tomsk Polytechnic University, 2010. T.317. No. 3. pp. 73-76.
- 15.Future materials. Quartz sand. Technical knowledge DSTU B V.2.7-131:2007. URL: https://dnaop.com/html/59354/doc-DSTU_B_V.2.7-131_2007
- 16.Bragina L. L.Mashkin V.V., Yaitsky S.N. The use of quartz sands from deposits in the Kharkov region in the production of float glass. International scientific-practical student conference of master's students: additional abstracts. international scientific-practical conf. (m. Kharkiv, 05–08 April 2016). Kharkiv, 2016. Part 2, pp. 239–240.
- 17.Gasik M.I.,Gasik M.M. Electrothermy of silicon. Dnepropetrovsk: NMetAU. 2011. 487 p.
- 18.Pruttskov, D. V.,Krivoruchko N. P. New technical solutions in the production of silicon tetrachloride. Non-ferrous metals. 2013. No. 11. pp. 62–64.
- 19.Pruttskov D. V.,Shvartsman L.Ya., Krivoruchko N.P. Prospects for intensifying the process of chlorination of quartz sand. Non-ferrous metals, 2015. No. 1. pp. 57-60.
- 20.Pruttskov D. V.,Krivoruchko N.P. Experience in processing silicon-containing waste from the production of organochlorosilanes. Non-ferrous metals. 2013. No. 3. P. 52–56.
- 21.Pruttskov, D. V.,Lebedev V.N., Krivoruchko N.P. Experience in using briquetted materials in electrothermal applications. Non-ferrous metal, 2008. No. 1. P. 63.
- 22.Pruttskov D. V.,Krivoruchko N.P. Experience in mastering the technology of silicon smelting using SiC-containing materials. Non-ferrous metals, 2010. No. 12. pp. 53-55.
- 23.International patent WO2015199636A1 Method for producing polycrystalline silicon // ShvartsmanL. Ya.,PruttskovD. V., Dodonov V. N.,MerkerR.K. Publ. 03/06/2014r.
- 24.Borodulya V. A.,Vinogradov L. M., Grebenkov A. Zh., Mikhailov A. A. Synthesis of silicon carbide in an electrothermal reactor with a fluidized bed of carbon particles. Combustion, plasma chemistry, 2015. T.13. No. 2, pp. 92-102.
- 25.Drozhzhev V.I.,Ilyichev V.A. Processing of titanium-silicon concentrates by chlorination. Metallurgy and chemistry of titanium, 1968. T.2. pp. 105 – 110.
- 26.Drozhzhev V.I.,Ilyichev V.A. Chlorination of titanium-silicon concentrates. II All-Union Meeting on Chlorine Metallurgy of Rare Elements and Titanium. Giredmet, 1969.
- 27.Pat. UA 107606 Method of preserving polycrystalline silicon with water-based trichlorosilane. Published: 06/10/2016. Authors: Shvartsman L. Ya., Bazhenov E. V., Trotsenko E. A.
- 28.Shvartsman L.Ya.,Trotsenko E.A., Bazhenov E.V., Dodonov V.N. The process of hydrogen reduction of trichlorosilane in multi-rod reactors for the production of polycrystalline silicon – new control opportunities for traditional technologies. Modern problems of metallurgy. National Metallurgical Academy: Dnepropetrovsk, 2014. No. 17. pp. 84-92.
- 29.Shvartsman L. Ya.,Trotsenko E.A., Bazhenov E.V., Bazhenov P.E. Evaluation of methods for measuring the rate of silicon deposition, as a condition for ensuring the adequacy of the model for

controlling the Siemens Reactor. System technologies. Regional interuniversity collection of scientific works. National Metallurgical Academy. Dnepropetrovsk, 2015. No. 4 (99). pp. 109 – 120.

30. Electrolysis of hydrochloric acid. Environmentally friendly chlorine production. Brochure of Thyssen Krupp Uhde Chlorine Engineers, Germany. URL: <http://www.tkirus.com/assets/pdf/brochures/ru/TKIS-HCL-Electrolysis-ru.pdf>

31. Bogatyreva E. V. Development of the theory and practice of effective use of mechanical activation in the technology of hydrometallurgical opening of oxygen-containing rare metal raw materials. Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences: 05.16.02 – Metallurgy of ferrous, non-ferrous and rare metals, 2015. 332 p.

Tetiana Kritska, professor, doctor of technical sciences, Zaporizhia national university, ORCID 0000-0001-6933-0460

Bazhenov Vasyliovych, senior researcher, candidate of technical sciences, TITAN INSTITUTE JSC, ORCID: 0000-0002-2889-788X

"SILICON FROM SAND" – STAGE OF DEVELOPMENT OF SEMICONDUCTOR SILICON TECHNOLOGY: EXPERIENCE AND PROSPECTS

On the basis of the analysis of modern methods of obtaining semiconductor silicon, critical factors affecting the prospects of the industry's development are identified – these are the problems of raw material supply and the high energy intensity of production processes.

As an alternative solution, a method of obtaining semiconductor-quality silicon directly from quartz sand is proposed, which excludes the use of expensive, scarce quartzites and charcoal. Ensuring the energy efficiency of the method is carried out due to the exclusion from the technology of the multi-tonnage, energy-intensive process of carbothermic reduction of quartzites in ore-thermal furnaces (stage of obtaining metallurgical silicon, temperature up to 2000°C, 12–17 MW·g/t), exclusion from further technologies of methods of high-energy-consuming operations of distributive condensation of PGS (temperature below 60°C), explosive high-temperature hydrogen chloride synthesis process (temperature up to 2300°C), as well as operations of high-temperature hydrogenation of silicon tetrachloride (temperature ~ 1270°C).

The advantage of the new technology is also the possibility of disposal of man-made waste from the abrasive, electrode industry, organic silicon and other silicon-containing waste. Activation of the charge composition in the solid phase ensures its effective low-temperature chlorination in the mine chlorinator. Further stages of the technology are rectification purification of silicon tetrachloride, low-temperature hydrogenation to obtain silanes, gradual separation of PGS components (mixture of silanes, hydrogen chloride, hydrogen). The new technology provides the possibility of further production of polycrystalline silicon rods using the following methods: pyrolysis of monosilane (Dupon process), hydrogen reduction of silicon (CVD process), or granular silicon (pyrolysis of monosilane in a pseudo-liquefied layer of silicon particles – Dassel process).

The use of low-energy-intensive processes for the production and purification of silanes, the utilization and reversal of intermediate technological products in the new technology opens up the possibility of variable use of known technologies in relation to the current demands of consumers for the quality of polycrystalline silicon.

Key words: quartz sand, polycrystalline silicon, energy efficiency, chlorination.

Волосова Наталя Миколаївна, доцент кафедри, кандидат технічних наук Дніпровський державний технічний університет м. Кам'янське, ORCID 0000-0002-1314-1991

Мазур Ігор Анатолійович, доцент кафедри, кандидат технічних наук, 0000-Український державний університет науки та технологій, Дніпро, ORCID 0003-2177-7110

Волох Віталій Іванович, аспірант, Український державний університет науки та технологій, Дніпро, ORCID 0000-0002-9476-2465

ДОСЛІДЖЕННЯ КОЛИВАНЬ РІВНЯ МЕТАЛУ У КРИСТАЛІЗАТОРАХ МАШИНИ БЕЗПЕРЕРВНОЇ РОЗЛИВКИ СТАЛІ

Виробництво сталі має велике значення в обороноздатності країни. На сьогодні в Україні залишилось чотири діючих металургійні підприємства, які виробляють сталь, як для військових потреб, так і для будівельної галузі.

Безперервна розливка сталі у сучасних умовах є перспективний напрямок у металургійній галузі.

Через економічну не доцільність розливки сталі у виливниці, відбувається перехід на методи безперервного лиття заготовок, тому необхідно підвищити вимоги до діагностування та технічного стану елементів конструкцій машини безперервного лиття заготовок (МБЛЗ).

З метою зниження тривалості непрогнозованих простоїв, зумовлених технічними несправностями, а також для уникнення аварій з важкими економічними наслідками, необхідно підвищити вимоги до діагностування, технічного стану елементів конструкцій обладнання, які використовуються на МБЛЗ.

Одним з основних факторів, який впливає на продуктивність роботи МБЛЗ це методи діагностування обладнання за результатами діаграм коливань кристалізатора, що в цілому визначається на стабільній роботі машини.

З початку будівництва МБЛЗ, а саме з 2003 року і до теперішнього часу продовжуються дослідження та удосконалення методів діагностування, як окремих вузлів так і працездатності машини в цілому, тому дану роботу слід вважати актуальною. Представлена робота спрямована на удосконалення працездатності вузлів МБЛЗ за рахунок своєчасного визначення та ідентифікації поломок за допомогою визначення рівня сплесків коливань у кристалізаторі.

В роботі проведений аналіз з визначенням основних відхилень у роботі МБЛЗ. Основні відхилення зведені у класифікаційний перелік з визначенням відносного впливу на струмок в цілому. В роботі основна увага приділена по діагностуванню обладнання та визначення поломки того чи іншого вузла, де необхідно робити превентивне обслуговування або заміну вузла в цілому.

У роботі приведені практичні розрахунки з ймовірним визначенням відхилень у роботі обладнання МБЛЗ.

Ключові слова: машина неперервного лиття заготовок, безперервне розливання, коливання рівня, діагностика обладнання, відстріл струмка, металургійне обладнання.

Вступ. У сучасних умовах виробництва важливе значення набуває проблема експлуатаційної надійності технологічного обладнання – одна з найважливіших у металургійному комплексі виробництва сталі [1]. Через економічну не доцільність розливки сталі у виливниці, відбувається перехід на методи безперервного лиття заготовок. Розливки сталі по струмках на машині безперервного лиття заготовок (МБЛЗ) наведено на рис. 1. З метою зниження тривалості непрогнозованих простоїв, зумовлених технічними несправностями, а також для уникнення аварій з важкими наслідками, необхідно підвищити вимоги до діагностування, технічного стану елементів конструкцій обладнання які використовуються на МБЛЗ [1, 2].

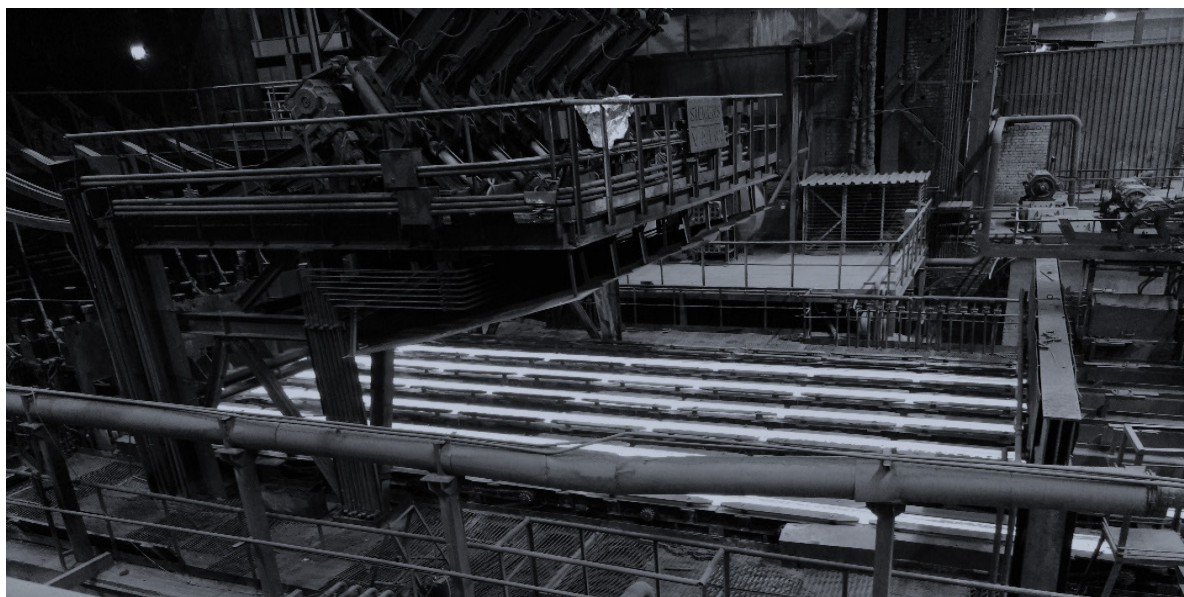


Рисунок 1 – Загальний вигляд МБЛЗ під час розливної сталі

Одним із характерних ознак по визначенню поломок у процесі розливання є діаграми коливання рівня металу. По коливанню рівня металу визначають не лише технологічні параметри, зокрема, швидкість лиття, але й показники довговічності окремих вузлів машини, тривалість підготовки машини до роботи, зручність обслуговування і ремонту. Одним з найважливіших дистанційних параметрів по яким визначаються поломки, або збоїв у роботі системі в цілому є діаграми коливань. Проте, не зважаючи на певні успіхи, досягнуті у підвищенні надійності роботи, не завжди вдається уникнути непрогнозованого виходу з ладу обладнання [3]. Це пояснюється, насамперед, жорсткими технологічними умовами роботи, а саме високою температурою, вологістю та вібрацією в реальних експлуатаційних умовах [4–6].

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Відомі праці та підходи до автоматизованого діагностування технічного стану елементів металургійного обладнання [5, 6], методи та процедури прогнозування пошкоджень конструкцій [7, 8], оцінювання допустимого граничного стану їх експлуатації, ризик-аналіз для встановлення такого стану [9] показують, що прогнозувати залишковий ресурс кристалізаторів під час використання можна лише на основі характеристик міцності, пластичності та тріщиностійкості конструкційних матеріалів з урахуванням їх експлуатаційної деградації. Проте, не описується як проводити діагностування обладнання МБЛЗ за діаграмами коливань.

Постановка проблеми. Дослідження та аналіз діаграм коливань у процесі безперервного розливання металу. Прогнозування зупинок за діаграмами коливань та виходів з ладу обладнання, яке призводить до зупинки струмка МБЛЗ, що призводить до незапланованих витрат у виробництві.

Основні дослідження. У даній статті приведені не всі відхилення у роботі МБЛЗ. Показані найбільш впливові які привели до виведення струмка з роботи у процесі розливної сталі.

Діагностування обладнання по діаграмам коливань дозволяє у процесі розливної сталі або його зупинки та ремонту достовірно визначити несправності [10]. В процесі розливної на МБЛЗ періодично відбуваються незаплановані зупинки пов'язані з відстрілом струмка. На рис. 2. наведено діаграму роботи струмка де розлижник виконав заміну стакана-дозатора, та видно високу амплітуду яка досягає 90% .

Ця стандартна операція яка передбачає заміну стакана-дозатора у процесі розливної в наслідок «заростання» коли прохідний переріз стає меншим. Таке разове підвищення рівня амплітуди не свідчить про поломки обладнання.

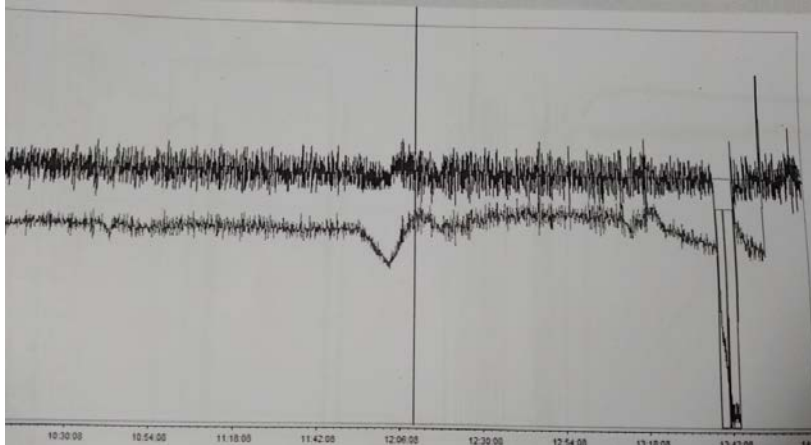


Рисунок 2 – Фото відстрілу струмка по верхньому рівні, по заміні стакана-дозатора

Трапляється момент підвищення навантаження на двигун тягучо-правильного пристрою (ТПП) на МБЛЗ. Аналізуючи роботу в умовах наведеного прикладу, можливо зробити висновок, що відбувається заклинювання двигуна або ТПП та підвищення току до 30 А, що впливає на нормальну роботу струмка. При детальному розгляді зрозуміло, що вийшов з ладу електродвигун який працює в парі з ТПП. При таких обставинах потребує ремонту електродвигун або його повна заміна.

На кривизну злитка впливає охолодження яке відбувається в зоні вторинного охолодження (ЗВО). Погіршення процесу охолодження пов'язане із засміченням форсунок для подачі холодної води які потребують чищення або заміни.

У процесі роботи також відбувається засмічення перепускних клапанів які також потребують ревізії або заміни у процесі перепідготовки.

Доволі часто відбуваються збій у роботі механізму коливання кристалізатору. Причини такого явища полягають у неякісному обтискання штуцерів рукавів високого тиску. Також можуть бути помилки у роботі службі автоматичних систем управління, які потребують заміни кабельно-провідникової продукції.

Аналізуючи відхилення у роботі МБЛЗ складений кваліфікаційний перелік ознак, які найчастіше виникають у процесі розливки струмків. Результати аналізу наведено у табл. 1.

Для аналізу отриманих в дослідженні статистичних даних про кількість випадків певних відхилень протягом місяця було застосовано математичний апарат мереж Бейєса (МБ). Першою компонентою даної мережі є множина змінних $V = \{V_1, V_2, \dots, V_{15}\}$ - ознак відхилень, а другою компонентою є розподіл ймовірностей змінних $P = \{P_1, P_2, \dots, P_{15}\}$. При цьому виконується умова: кожна змінна мережі не залежить від усіх інших. Процес обчислення ймовірностей слугує основою для формування рішень в умовах невизначеності на основі МБ [11].

Спільна ймовірність події A визначається за формулою повної ймовірності:

$$P(A) = \sum_{i=1}^n P(H_i) \cdot P\left(\frac{A}{H_i}\right) = P(H_1) \cdot P\left(\frac{A}{H_1}\right) + P(H_2) \cdot P\left(\frac{A}{H_2}\right) + \dots + P(H_n) \cdot P\left(\frac{A}{H_n}\right) \quad (1)$$

Умовні ймовірності подій-гіпотези H_i при допущенні, що подія A вже відбулася – нові ймовірності, визначаються за формулою Бейєса:

$$P\left(\frac{H_i}{A}\right) = \frac{P\left(\frac{A}{H_i}\right) \cdot P(H_i)}{\sum_{i=1}^n P\left(\frac{A}{H_i}\right) \cdot P(H_i)} \quad (2)$$

У табл. 2 наведено результати обробки кваліфікаційних поломок (ознак), та отримані значення нових ймовірностей - умовних ймовірностей гіпотез – при виникненні відхилень (при отриманому значенні ймовірності 0,728125 виникнення відхилень роботи МБЛЗ за формулою повної ймовірності) [12].

Таблиця 1 – Класифікаційний перелік відхилень роботи МБЛЗ

№ з/п	Ознаки відхилень	Кількість випадків за місяць	Значення у процесі розливки	Відносний вплив поломки на струмок в цілому, у %
1	Відстріл по максимальному рівню	5	Заміна сцинтиляційного детектора після закінчення розливки	100
2	Відстріл по двигуну машини газової різки	3	Заміна під час розливки машини.	50
3	Злиток зіткнувся у направляючу	4	Регулювання роботи потопаючого ролика	80
4	Помилка механізму хитання кристалізатора (автоматизація)	3	Заміна плат управління тільки після закінчення розливки.	70
5	Злиток зіткнувся з утопаючим роликом	5	Регулювання положення ролику, після закінчення розливки	60
6	«Земля» у двигуні правильного пристрою, що тягне	4	Заміна двигуна, після закінчення розливки	80
7	Підвищений рівень коливань рівня металу у кристалізаторі	3	Заміна сцинтиляційного детектора після закінчення розливки	100
8	Збій у роботі клапанів механізму хитання (гідравліка)	4	Після заміни, розливка продовжується	60
9	Падіння тиску основної гідравліки	4	Приведе до зупинки МБЛЗ в цілому по усіх струмках. Перезапуск МБЛЗ	100
10	Заклинювання електроду двигуна правильного пристрою, що тягне	3	Заміна двигуна під час розливки МБЛЗ	50
11	Вихід з ладу пропорційних клапанів гідроциліндру	2	Приведе до зупинки МБЛЗ в цілому по усіх струмках. Перезапуск МБЛЗ	100
12	Вихід з ладу мотору редуктора	3	Заміна мотор редуктора тільки після закінчення розливки.	100
13	Збій у роботі електромагнітної котушки підйому утопаючого ролика	1	Незначна поломка, після заміни розливка струмка продовжується	25
14	Вихід з ладу рукава підводу кисню на МГР	2	Незначна поломка, після заміни під час розливки: розливка струмка продовжується	20
15	Вихід з ладу роз'єму кабелеукладника МРГ	2	Незначна поломка, після заміни розливка продовжується	20

Розподіл умовної ймовірності поломки струмка до їх кількості представлена на рис. 3.

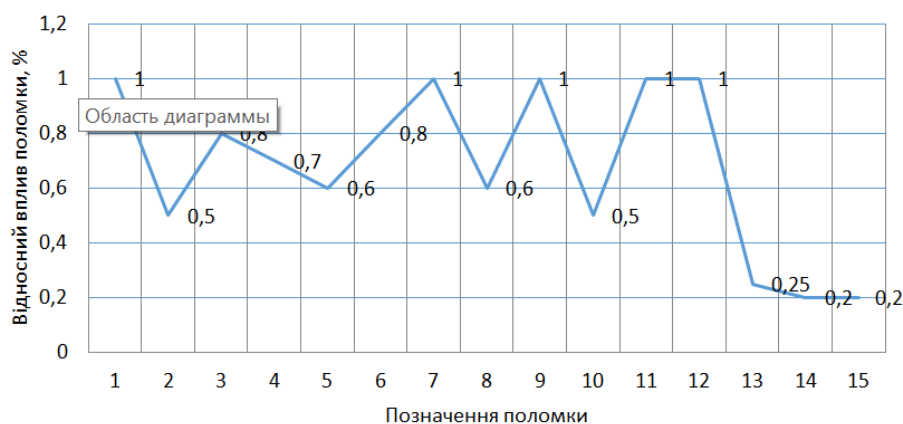


Рисунок 3 – Умовні ймовірності впливу поломки на струмок в цілому

Необхідно провести превентивне обслуговування обладнанню струмків по поз. 1, 7, 9, 11, 12.

Таблиця 2 – Розрахункова таблиця ймовірностей досліджуваних поломок при виникненні відхилень

V_i	Частота, n	Статистична ймовірність, P_i	Умовна ймовірність	$n \cdot P_i$	Ймовірність поломки, V_i
1	5	0,104166667	1	0,104166667	0,143061516
2	3	0,0625	0,5	0,03125	0,042918455
3	4	0,083333333	0,8	0,066666667	0,091559371
4	3	0,0625	0,7	0,04375	0,060085837
5	5	0,104166667	0,6	0,0625	0,08583691
6	4	0,083333333	0,8	0,066666667	0,091559371
7	3	0,0625	1	0,0625	0,08583691
8	4	0,083333333	0,6	0,05	0,068669528
9	4	0,083333333	1	0,083333333	0,114449213
10	3	0,0625	0,5	0,03125	0,042918455
11	2	0,041666667	1	0,041666667	0,057224607
12	3	0,0625	1	0,0625	0,08583691
13	1	0,020833333	0,25	0,005208333	0,007153076
14	2	0,041666667	0,2	0,008333333	0,011444921
15	2	0,041666667	0,2	0,008333333	0,011444921

На рис. 4 представлена ймовірність виходу з ладу обладнання в залежності від кількості зупинок струмка.

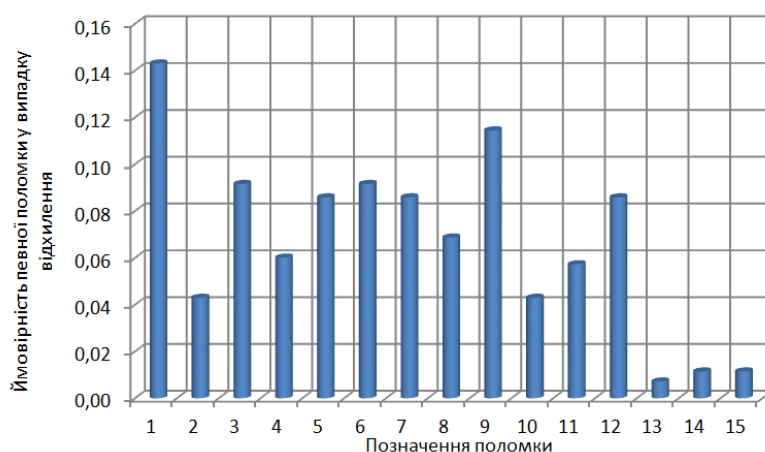


Рисунок 4 – Гістограма ймовірностей досліджуваних поломок при виникненні відхилень

За результатами обробки, таблиці 2 отримано, що при виникненні відхилень роботи МБЛЗ найбільш ймовірними є відстріл по максимальному рівню (14%) та падіння тиску основної гідравліки (11%), тому рекомендовано превентивне обслуговування обладнання та його вчасне відновлення для запобігання виникнення відхилень в роботі МБЛЗ.

Для запобігання зупинки струмків необхідно проводити завчасне обслуговування обладнання у період перепідготовки та у ремонтний період.

Аналізуючи роботу діаграми коливачів, оператор машини та технологічний та допоміжний персонал (механо-, електро-, енерго-) служби повинні вміти розшифровувати діаграми та вміти виявляти негаразди у роботі обладнання та превентивно їх усунути.

Висновки. Головними чинниками, які впливають на рівень металу в кристалізаторі, є зміни рівня наливу металу в промковці (наприклад, при заміні сталерозливного ковша), розмивання або заростання внутрішньої порожнини склянки дозатора або занурювальної склянки, розмивання або руйнування головки стопора моноблока, також налипаюче контактне тертя приводних роликів з поверхнею зливка, сприяє їх «прослиз», порушуючи синхронність між швидкістю обертання приводних роликів і витягування зливка.

Аналізуючи математичні розрахунки, показано, що найбільша вірогідність виходу з ладу ознаки 1 та 9, це робота сцинтиляційних детекторів та гідравлічного обладнання де вихід з ладу досягає до 14%. Також виходячи з технології процесу, високий вплив також мають ознаки 3 і 6 – це роботи ролику який «потопає» та не надійність двигунів правильного пристрою, що тягне, яке досягає по 9 % по кожному випадку.

Проведений та запропонований механізм практичного застосування за допомогою математичних розрахунків, по якому визначатися з вірогідністю 80% виходу з ладу механізмів МБЛЗ.

По вибірковому аналізу коливань роботи струмків дозволяє оцінити працездатність обладнання роботи МБЛЗ та своєчасно виявити та прогнозувати залишковий ресурс у процесі його подальшої експлуатації.

Бібліографічний перелік

1. Ясний П. В., Марущак П. О., Пилипенко А. П., Бішак Р. Т., Закієв І. М. Діагностування робото здатності теплотривкої сталі металургійного обладнання після термоцикування. *Фізико хімічна механіка матеріалів*. 2011. №2. С.99-108.

2. Ковальов Р.В., Лисіков Н.Н., Сидоров В.А., Сотніков О. Л., Моделювання несправних станів механізму хитання кристалізатора МБЛЗ. *Автоматизація виробничих процесів у машинобудуванні та приладобудуванні*, 2007 Вип.41. С.116-127.

3. Кожевников А.В., Разработка методика прогнозирования сталеразливочного оборудования на основе не четкого управления *Металлургические процессы и оборудование*. 2014. №2(33) С. 43-51

4. Костюков В. Н. и др. Система мониторинга состояния оборудования Компакс для колесно-прокатного стана. *Сталь*, 2008. № 4. С. 58-63.

5. Сидоров В.А., Сушко А.Е. Выбор диагностических параметров стационарных систем контроля технического состояния металлургических машин. *Техническая диагностика и неразрушающий контроль*, 2010. № 4. С. 46–50.

6. Сотников А.Л. Виброметрический метод диагностирования подшипников рычажного механизма качания кристаллизатора МНЛЗ. *Вибрация машин: измерение, снижение, защита*, 2010. № 3(22). С 27-33.

7. Ротенберг А.М., Шифрин И.Н., Белитченко А.К. и др. Повышение конкурентоспособности сортовых МНЛЗ путем их модернизации. *Электрометаллургия*. 2003. №3. С. 41-46.

8. Сидоров В.А., Сотніков О.Л., Цокур В.П. Аналіз характеру і причин несправностей підшипникових вузлів механізму хитання кристалізатора. *Наукові праці Донець. нац. тех. уні-т. Донецьк* : ДонНТУ, 2009. Вип. 6(154). С. 226-235.

9. Моделювання несправних станів механізму хитання кристалізатора МБЛЗ / Р.В. Ковальов, Н.Н. Лисіков, В.А. Сидоров, О.Л. Сотніков; відп. ред. З.А. Стоцько. *Автоматизація виробничих процесів у машинобудуванні та приладобудуванні*. Львів : "Львівська політехніка", 2007. Вип. 41. С. 116-127.

10. Сидоров В. А., Сушко А. Е. Выбор диагностических параметров стационарных систем контроля технического состояния металлургических машин. *Техническая диагностика и неразрушающий контроль*. 2010. № 4. С. 46–50.

11. Камак Ю.О., Нестеренко С.О., Рудніченко С.В., Чигрин Р.М. Застосування ймовірнісних мереж довіри для багатокритеріального оцінювання показників якості озброєння та військової техніки. *Збірник наукових праць Харківського національного університету повітряних сил*. 2021. № 3(69). С. 55-63.

12. Zghurovskiy, M., Bidiuk P., Terentev O. (2007). Systemna metodyka pobudovy baiiesovykh merezh [A systematic method of designing Bayesian networks]. *Naukovi visti "NTUU "KPI" [KPI Science News]*, 4, 47-61. (in Ukrainian).

References

1. Yasny P. V., Marushchak P. O., Pylypenko A. P., Bishchak R. T., Zakiev I. M. Diagnostics of the workability of heat-resistant steel of metallurgical equipment after thermal cycling. *Physico-chemical mechanics of materials*. 2011. No. 2. P.99-108.

2. Kovalev R.V., Lysikov N.N., Sidorov V.A., Sotnikov O.L., Modeling of malfunctioning states of the rocking mechanism of the MBLZ crystallizer. *Automation of production processes in mechanical engineering and instrument engineering*, 2007 Issue 41. P.116-127.

3. Kozhevnikov A.V., Development of a methodology for forecasting steel casting equipment based on unclear control *Metallurgical processes and equipment*. 2014. No. 2(33) pp. 43-51.

4. Kostyukov V. N. et al. Kompaks equipment condition monitoring system for wheel rolling mill. *Steel*, 2008. No. 4. P. 58-63.

5. Sidorov V.A., Sushko A.E. Selection of diagnostic parameters of stationary systems for monitoring the technical condition of metallurgical machines. *Technical diagnostics and non-destructive testing*, 2010. No. 4. P. 46–50.

6. Sotnikov A.L. Vibrometric method of diagnosing the bearings of the rocking lever mechanism of the MNLZ crystallizer. *Vibration of machines: measurement, reduction, protection*, 2010. No. 3(22). С. 27-33.

7. Rotenberg A.M., Shifrin I.N., Belitchenko A.K. etc. Increasing the competitiveness of graded MNLZs by means of their modernization. *Electrometallurgy*. 2003. No. 3. P. 41-46.

8. Sidorov V.A., Sotnikov O.L., Tsokur V.P. Analysis of the nature and causes of malfunctions of the bearing units of the crystallizer rocking mechanism. Scientific works Donets. national technical Univ. Donetsk: DonNTU, 2009. Issue 6(154). P. 226-235.

9. Modeling of faulty states of the rocking mechanism of the MBLZ crystallizer / R.V. Kovaley, N.N. Lysikov, V.A. Sidorov, O.L. Sotnikov; resp. ed. B.Y. Stotsko Automation of production processes in mechanical engineering and instrument engineering. Lviv: "Lviv Polytechnic", 2007. Issue 41. P. 116-127.

10. Sidorov V. A., Sushko A. E. Selection of diagnostic parameters of stationary systems for monitoring the technical condition of metallurgical machines. Technical diagnostics and non-destructive testing. 2010. No. 4. P. 46–50.

11. Yu.O. Kamak, S.O. Nesterenko, S.V. Rudnichenko, R.M. Chygrin. Application of probabilistic trust networks for multi-criteria evaluation of quality indicators of weapons and military equipment. Collection of scientific works of the Kharkiv National Air Force University. 2021. No. 3(69). P. 55-63.

12. Zghurovskiyi, M., Bidiuk P., Terentev O. (2007). Systemna metodyka pobudovy baiiesovyykh merezh [A systematic method of designing Bayesian networks]. Naukovi visti "NTUU "KPI" [KPI Science News], 4, 47-61. (in Ukrainian).

Volosova Natalya, associate professor candidate technical of sciences. Dnipro state technical university, Kamianske. ORCID 0000-0002-1314-1991

Mazur Ihor, candidate. technical of sciences, associate professor, Ukrainian state university of science and technology. Dnipro ORCID 0003-2177-7110

Volokh Vitaly, graduate student, Ukrainian state university of science and technology. Dnipro ORCID 0000-0002-9476-2465

STUDY OF FLUCTUATIONS OF METAL LEVEL IN CRYSTALLISERS OF CONTINUOUS STEEL CASTING MACHINE

Steel production is of great importance in the country's defense capability. Today, there are four active metallurgical enterprises in Ukraine that produce steel both for military needs and for the construction industry.

Continuous casting of steel in modern conditions is a promising direction in the metallurgical industry.

Due to the economic impracticality of casting steel in a foundry, there is a transition to methods of continuous casting of blanks, therefore it is necessary to increase the requirements for diagnosis and technical condition of the structural elements of the continuous casting machine (CBM).

In order to reduce the duration of unforeseeable downtimes caused by technical malfunctions, as well as to avoid accidents with severe economic consequences, it is necessary to increase the requirements for diagnostics and the technical condition of the elements of equipment structures used at MBLZ.

One of the main factors that affects the performance of the MBLZ is the methods of diagnosing the equipment based on the results of the crystalliser oscillation diagrams, which is generally determined by the stable operation of the machine.

Since the beginning of the construction of the MBLZ, namely from 2003 to the present, research and improvement of diagnostic methods, both of individual nodes and of the machine's performance as a whole, has been continued, therefore this work should be considered relevant. The presented work is aimed at improving the efficiency of the MBLZ nodes due to timely determination and identification of breakdowns by determining the level of oscillation bursts in the crystallizer.

In the work, an analysis was carried out with the determination of the main deviations in the work of the MBLZ. The main deviations are summarized in a classification list with a definition of the relative impact on the stream as a whole. In the work, the main attention is paid to diagnosing the equipment and determining the breakdown of this or that node, where it is necessary to perform preventive maintenance or replace the node as a whole.

The paper presents practical calculations with the probable determination of deviations in the operation of the MBLZ equipment.

Key words: machine for continuous casting of blanks, continuous pouring, level fluctuations, equipment diagnostics, stream shooting, metallurgical equipment.

Стаття надійшла до редакції 23.10.2023 р.

УДК 621.7.669.02

DOI <https://doi.org/10.26661/2071-3789-2023-2-14>

Огінський Йосип Кузьмич, професор, доктор технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0001-6376-2019

Власов Андрій Олександрович, доцент, кандидат технічних наук, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-3253-6435

Грідін Олександр Юрійович, професор, доктор технічних наук, Падеборнський університет, Німеччина, ORCID: 0000-0001-9683-5464

Гречаний Олексій Миколайович, ст. викладач, PhD., Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0003-0524-4998,

Васильченко Тетяна Олександрівна, доцент, кандидат технічних наук, доцент, Запорізький національний університет, ORCID: 0000-0002-0340-3900

НОВИЙ НАПРЯМОК ВИРОБНИЦТВА ЗАГОТОВОК ДЛЯ МЕТАЛУРГІЇ І МАШИНОБУДУВАННЯ

Розроблено принципово новий спосіб отримання заготовок для сортопрокатного, трубного виробництва і машинобудування. Спосіб заснований на використанні процесу валкової розливки-прокатки, Розроблено принципово нову конструкцію установки розливки-прокатки, вона включає три валки-кристалізатори, які в сукупності з іншим оснащенням установки утворюють об'ємний міжвалковий простір, де створюється об'ємне масивне тіло заготовки, конструкція пристрою захищена патентом України на винахід. Спосіб і пристрій дозволяють отримувати суцільні та порожнисті заготовки, які можуть мати подвійне призначення. Конструктивні рішення базуються на апробованих авторських аналогах. Розробки пройшли первинну апробацію в умовах лабораторії кафедри металургійного обладнання Запорізького національного університету. Апробація мала експериментальний характер, основним завданням було випробування конструкції установки та нового способу. В результаті апробації встановлено технологічність способу та пристрою, підтверджено перспективність їх розвитку та застосування у промислових умовах. Підтверджено працездатність способу отримання заготовок та пристрою для його реалізації. Промислове виготовлення суцільних і порожнистих заготовок методом валкової розливки-прокатки дозволить поліпшити техніко-економічні показники металургійних і машинобудівних підприємств: скоротити металургійний цикл, знизити енергозатрати, зменшити металоємність обладнання, поліпшити екологічний стан. Результати розробок можуть бути використані підприємствами металургійного, машинобудівного комплексів, та оборонної галузі. Наявність заготовок нового типу дозволяє переглянути склад обладнання сортопрокатних та трубних цехів у напрямку скорочення його обсягу та енергоспоживання. У перспективі нові розробки стають основою створення нескінченної сортової прокатки.

Ключові слова: розливка-прокатка, валок-кристалізатор, кристалізація, пристрій валкової розливки-прокатки, бандаж, порожнисті та суцільні заготовки, суміщені процеси, штаба.

Вступ. Процес валкової розливки-прокатки є одним з найбільш перспективних напрямів у металургії та метало-переробних галузях. В умовах зростаючого енергодефіциту пріоритетними напрямками розвитку металургійного комплексу України та машинобудівних галузей стає створення, розвиток та впровадження сучасних ресурсозберігаючих технологій. Валкова розливка-прокатка (існує і інший термін – «беззлиткова прокатка») значною мірою відповідає всім цим вимогам. Валкова розливка-прокатка є процесом, при якому прокат формується безпосередньо з рідкого металу шляхом його кристалізації та деформації між двома валками, що охолоджуються.

Валкова розливка-прокатка продовжує залишатися одним із найбільш перспективних напрямків розвитку чорної та кольорової металургії, а також деяких галузей машинобудування. Валкова розливка-прокатка має перспективу розширення галузі застосування у напрямку отримання нових видів металургійної та машинобудівної продукції, у тому числі нових виробів, що мають нетрадиційні для валкової розливки-прокатки форми, розміри та параметри. До таких видів продукції, зокрема, належить заготовка, що використовується у прокатному виробництві та машинобудуванні.

Принципи безперервного розливання-прокатки. Основні принципи та особливості процесу валкової розливки-прокатки були вперше сформульовані в 1865 р. сером Г. Бессемером [1]. На рис. 1 наведено схему Г. Бессемера, яка дає уявлення про процеси отримання листа валковою розливкою-прокаткою. У цій першій роботі деталізовані специфічні елементи, які є і на сучасних установках: охолоджені валки (а), бічні обмежувачі, пристрої для очищення поверхні бандажів (е–f). На шляху до реалізації процесу виникли технічні складності, внаслідок чого його промислове використання відстало від ідеї майже на сто років. Початковим періодом промислового освоєння процесу валкової розливки-прокатки є 50-ті роки минулого століття.

Серед останніх технічних рішень найбільш значною та перспективною є розробка для виробництва суцільних та порожнистих заготовок методом валкової розливки-прокатки [2]; зазначена розробка є першою у світовій практиці, виконаною у цьому напрямі. Розробка [2] виконана у Запорізькому національному університеті (ЗНУ) кафедрою металургійного обладнання на рівні винаходу, патентовласником є ЗНУ. Розробка [2] характеризує собою початок нового етапу в чорній та кольоровій металургії у частині виготовлення заготовки для прокатного переділу та машинобудування.

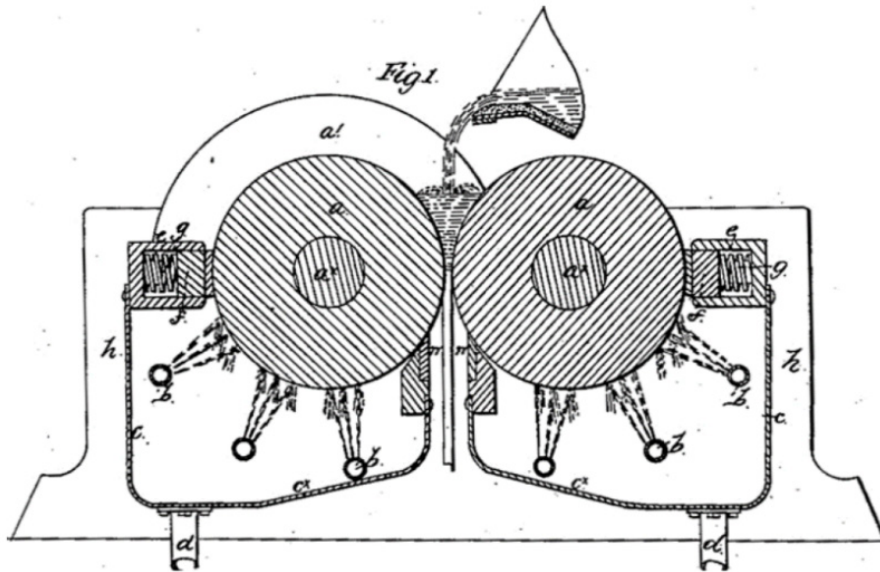


Рисунок 1 – Ескіз машини валкової розливки-прокатки (1865 р.) [1]
 а – валок; а' – фланець; а* – осьовий отвір; b – труби; с – огорожувальні камери;
 с* – похила поверхня камери; d – злив; е – корпус з кільцевим отвором;
 g – гвинти; f – дерев'яні блоки; h – станина.

Валкова розливка-прокатка у найзагальнішому вигляді продовжує залишатися перспективним напрямом у металургії завдяки своїм безумовним перевагам [3–6]: скорочення технологічного циклу; компактність агрегату; зниження енерговитрат (у тому числі, за рахунок скорочення технологічного циклу); за рахунок відсутності проміжного підігріву металу та мінімізація числа технологічних операцій; покращення екологічної обстановки виробництва (у тому числі, за рахунок відсутності проміжного підігріву); підвищення якості металу (зокрема, за рахунок покращення структури металу) більш висока продуктивність виробництва; скорочення чисельності персоналу.

За період із часів Г. Бессемера до теперішнього часу в галузі розливки-прокатки зроблено багато в частині обладнання та технологічних режимів, розширення розмірного та марочного асортименту. Особливо, в останні десятиліття, коли темпи розвитку валкової розливки-прокатки збільшилися, з'явилися також нові процеси на її основі. Все це незважаючи на те, що металургія, будучи вельми матеріалоемним виробництвом, не завжди в змозі виконувати своєчасне масштабне технічне переозброєння в зв'язку з високими витратами. До кінця минулого століття всі основні досягнення в області валкової розливки-прокатки були пов'язані переважно з виробництвом тонкого листа. В останні десятиріччя було опубліковано декілька праць, в яких повідомляється, наприклад, про виготовлення штаб з профільованим поперечним перерізом на агрегатах валкової розливки-прокатки [7–12] у Рейн-Вестфальській вищій технічній школі (м. Ахен, Німеччина). Подібні та інші роботи (у тому числі, дослідження, спрямовані на отримання біметалічних штаб методом валкової розливки-прокатки) виконувалися також у ГанOVERському та Падерборнському університеті (Німеччина) [13–17].

Метод Р. Бессемера є класичним, поряд із ним виникли й інші: з розміщенням осей обертання валків-кристалізаторів у вертикальній площині; з одним валком; з розміщенням валків на двох рівнях (у тандемі); зі змінною орієнтацією плоскості валків-кристалізаторів, з заморожуванням рідкого металу на один або два валка, а також різновиди названих способів. Найбільший інтерес на сьогоднішній день продовжують викликати агрегати прямого виготовлення штаб з двома валками-кристалізаторами. За оцінками експертів, у світовій індустрії експлуатується близько 600 агрегатів для отримання тонких штаб безпосередньо з розплаву, половина з яких працює в КНР [18], більшість установок використовуються для обробки кольорових металів та сплавів. Приблизно 90 % всіх установок прямого лиття тонких штаб, що працюють у світі, є машинами з дво валковим кристалізатором [18].

Напрями розвитку безперервного розливання-прокатки. Процес валкової розливки-прокатки динамічно розвивається, для його реалізації створюються нові технологічні схеми та види обладнання. За оцінками експертів, у світовій індустрії експлуатується близько 600 агрегатів для одержання тонких штаб безпосередньо з розплаву, більша частина з них працює у КНР [18]. В той же час, процес продовжує залишатися недостатньо вивченим і розкритим у частині відомостей про комплексний вплив головних технологічних параметрів на властивості металу: змінювання температури рідкого металу під час кристалізації та деформації, взаємозв'язку швидкості обертання валків і протяжності зони кристалізації-деформації, впливу товщини штаби та діаметру валків на закономірності формування зони деформації, виявлення фактичного відносного обтиску металу та його участі у формуванні властивостей. Є також невивчені питання щодо контактної взаємодії металу з валками, обладнання та ін. Головними методами вивчення процесу продовжують залишатися фізичне та математичне моделювання. Сучасні програмні засоби на сьогодні є недостатньо адаптованими для вирішення задачі валкової розливки-прокатки, оскільки в них використовуються маловивчені параметри, які можуть бути одержані тільки експериментально. Необхідність виконання експериментальних досліджень виникає і під час перевірки одержаних теоретичних залежностей, наприклад, енергосилових параметрів, у першу чергу, сили та моменту прокатки.

Процес валкової розливки-прокатки є багатофакторним, він протікає в присутності непростих фізико-хімічних явищ, механіки, трибології, теплотехніки, гідравліки. Складність і багатофакторність процесу вимагає відомостей з суміжних областей знань і робить його вельми наукоємним. На даний час у світовій практиці валкової розливки-прокатки сформувалися неповні відомості (іноді і суперечливі думки) практично за всіма основними ознаками: температурно-швидкісними параметрами розливки, швидкістю обертання валків діаметрів валків, матеріалів валків, способів і матеріалів покриття робочих поверхонь валків, формування мікроструктури металу в зоні кристалізації-прокатки в нестаціонарних умовах. Цілком очевидно, що стосовно отримання суцільних і порожнистих тіл, виникають додаткові труднощі.

Науково-методичні проблеми валкового розливання-прокатки. Математичне (комп'ютерне) моделювання, за всіх його достоїнств, на даний період часу до подібних завдань має обмежену застосовність і це пов'язано з тим, що процес валкової розлив-

ки-прокатки вивчений недостатньо і відсутність достовірних відомостей про фізичну сторону об'єкта, що вивчається, ніяк не сприяє створенню адекватної картини в математичній моделі. З цієї причини в даний час для вирішення технологічних завдань можуть бути використані ті комп'ютерні програми, які досить адекватно можуть відобразити фізику процесів, що відбуваються. До таких програм можна, наприклад, віднести ті, які призначені для вирішення теплових задач. В свою чергу, експериментальні методи при усіх своїх перевагах і достоїнствах часто мають обмежену придатність, оскільки вони, як правило, більш придатні для умов, в яких отримані результати. Крім того, в прихованих процесах вони мають обмежене застосування і через відсутність візуального контакту з металом, як це відбувається при валкової розливки-прокатки, де неможливе застосування, наприклад, термографічних вимірювань. Тому доцільним є комплексне використання (наскільки це можливо) розрахункових та експериментальних методів.

Всі переваги процесу валкової розливки-прокатки свідчать про доцільність та перспективність розширення області його застосування. У зв'язку з цим і на основі попередньо виконаних розробок та досліджень у авторів виникло рішення використання процесу валкової розливки-прокатки для отримання масивних заготовок, переважно, для прокатного переділу. Подібні спроби відомі у практиці експериментальних досліджень, вони проводилися ще в першій половині 20-го століття [19], але всі вони виконувались з використанням традиційних підходів (метод Г. Бессемера). З цієї причини перші випробування показали результати, що недостатньо обнадійливі, і метод не отримав свого подальшого розвитку. Незважаючи на інтерес з боку металургів, отримання заготовки методом валкової розливки-прокатки було припинено. Пізніше в результаті пошуку нових рішень було створено альтернативний процес – безперервної розливки сталі. Досягнуті успіхи в цій галузі визначили напрямок розвитку металургії на досить тривалий час і знизило інтерес до пошуку інших рішень. Крім того, металургія, будучи вельми матеріаломістким виробництвом, не в змозі виконувати масштабне технічне переозброєння у зв'язку з високим рівнем витрат і ця обставина також стала фактором стримування на шляху до розвитку процесів валкової розливки-прокатки в напрямку отримання заготовок. Іншими стримуючими факторами стали відсутність технічних рішень у частині обладнання та недостатня теоретична база для подібних процесів.

Додатковою перевагою нового способу стає можливість підвищити якість заготовки, а в кінцевому підсумку і готової продукції (в прокатному виробництві – готового прокату). Застосовність заготівки, отриманої способом валкової розливки-прокатки, може бути дуже широкою, найбільшою мірою, вона може бути використана для масових прокатних виробництв – сортопрокатного та трубного. У трубопрокатному виробництві застосовують циліндричні заготовки, одержують їх методом безперервної розливки. При цьому найбільш проблемною частиною виробництва є одержання заготовки малого діаметра (100-150 мм). Цей діапазон розмірів характерний тим, що при виготовленні трубної заготовки традиційним методом безперервної розливки метал у своїй центральній частині має менш щільну структуру (при розливці традиційним способом утворюється осьова пухкість). Пояснюється це різними умовами кристалізації для заготовок різних перетинів, менш сприятливі вони для заготовки малого діаметра. (аналогічна картина має місце і при виробництві квадратної заготовки). У валковому кристалізаторі додаткова операція у вигляді деформації металу (на заключній стадії кристалізації) дозволяє усунути зазначені недоліки, ущільнити структуру, мінімізувати або повністю виключити осьову пухкість.

Виготовлення круглої заготівки методом розливки в валковому кристалізаторі має і іншу перспективу – отримання порожнистої заготовки. Однак порожниста заготовка може мати обмежене застосування в порівнянні з суцільною. Спосіб може мати обмеження для трубного переділу, оскільки виготовлення порожнистої заготовки супроводжує інтенсивне окалиноутворення на внутрішній поверхні гільзи-заготовки. З цієї причини метод має свої обмеження, його застосування може бути обмежена одержанням катано-ливої гільзи-заготовки як кінцевого продукту. Але він може бути успішно застосований для обмеженого марочного сортаменту або кінцевого застосування, наприклад, в якості заготівки для машинобудівного переділу. Тим самим він створює альтернативу процесу отримання гільзи з суцільної заготівки, оскільки виключається процес

прошивки. Однак проблема окалиноутворення (чи видалення окалини) поки залишається невирішеною.

Важливими супутніми позитивними факторами, характерними для нового способу, є поліпшення структури металу одночасно з покращенням геометрії труби. При прошивці заготовки способом поперечно-гвинтової прокатки виникає повздожня і поперечна різностінність, що не усувається при розкатці гільзи в трубу. Причинами цього є природні технологічні особливості процесу прошивки (необхідність створення крутного і поступального переміщення заготовки що прошивається і відповідно виникнення супутнього вібраційного навантаження) і характер роботи обладнання в умовах динамічних навантажень. У пропонованому способі різностінність може бути зведена до мінімуму або повністю усунена. З цієї причини спосіб має хорошу перспективу і може бути успішно застосований, але для обмеженого марочного асортименту (наприклад, легированих сталей і кольорових металів).

Кругла заготовка може бути успішно використана і в сортопрокатному виробництві замість традиційної квадратної. Кругла форма може бути кращою, наприклад, якщо оцінювати заготовку з точки зору технології її отримання, формування властивостей та подальшого переділу, аж до отримання готового прокату. Якщо розглядати з позицій затвердіння та охолодження, то кругла заготовка є раціональнішою, оскільки в ній відсутні перепади температури по перерізу, відбувається рівносна кристалізація, що забезпечує досить рівномірний розподіл властивостей по перерізу.

Спосіб валкової розливки-прокатки може бути застосований для отримання квадратних (або прямокутних) заготовок без будь-яких обмежень за марочним асортиментом. Взагалі кажучи, заготовка квадратної форми для сортопрокатного переділу є традиційною, але з точки зору деформації не обов'язковою. Вона стала традиційною оскільки забезпечує технологічні зручності при транспортуванні, складуванні, огляді і ремонті, в більшості випадків і при нагріванні (в першу чергу, при її переміщенні в нагрівальній печі). Вибір і побудова системи витяжних калібрів з позицій вихідної заготовки (квадрат або коло) є рівноцінним. У деяких випадках кругла заготовка може виявитися кращою, наприклад, з позиції затвердіння і охолодження вона є більш раціональною, оскільки в ній відсутні перепади температури по перетину, та відбувається рівновісна кристалізація, що забезпечує досить рівномірний розподіл властивостей металу за об'ємом. У квадратній заготовці при охолодженні в першу чергу відбувається кристалізація в кутових зонах, відповідно, матиме місце нерівномірний розподіл властивостей по перетину (та за об'ємом).

Задача отримання масивних заготовок круглої або близької до квадратної форми нездійсненна способами традиційної двовалкової розливки, для цих цілей необхідні нові технічні рішення. Таким рішенням стало створення способу та пристрої для його реалізації, де забезпечується рівномірне по периметру теплове поле оброблюваного металу і на заключному етапі розливання (етапі деформації металу) створюється замкнутий деформуючий контур з боку валків-кристалізаторів. Створення рівномірного теплового поля, а також рівномірна деформація по периметру заготовки сприяють одержанню однорідної дрібнозернистої структури металу та, відповідно, підвищенню його властивостей. Пристрій, який призначений для цих цілей, зображено на рис. 2 [2]. Він включає три охолоджуваних зсередини валка-кристалізатора 1–3 і бічні обмежувачі 4–6. Валки-кристалізатори разом з обмежувачами утворюють ванну для металу, який обробляється. Пристрій містить також охолоджуваний зсередини стрижень конічно-циліндричної форми 7, розташований в центральній частині ванни, поздовжня вісь якого орієнтована у напрямку руху металу, який обробляється.

За рахунок розташування валків під кутом один до одного створюється замкнутий валковий контур, який забезпечує опрацювання металу, який твердіє і деформується, у всьому його обсязі. Стає можливим отримувати суцільні великогабаритні заготовки з рівномірним розподілом ущільненої структури металу та підвищеним рівнем його механічних властивостей. Водо-охолоджуваний стрижень є аналогом оправки на прошивному стані, він дозволяє створювати порожнину всередині заготовки. При розливці суцільної заготовки стає можливим створювати керований тепловий відбір від металу, що охолоджується, зазначений ефект створюється і регулюється шляхом зміни положення стрижня вздовж осі розливу.

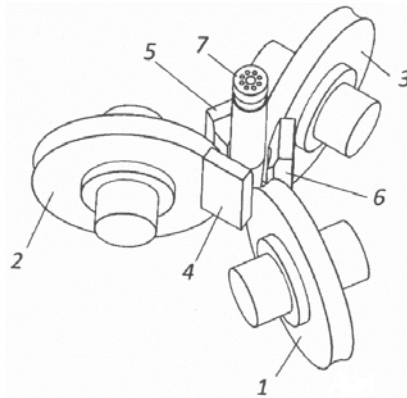


Рисунок 2 – Загальний вигляд пристрою для валкової розливки-прокатки суцільних та порожнистих тіл

1, 2, 3 – валки-кристалізатори; 4, 5, 6 – обмежувачі; 7 – конічно-циліндричний стрижень

Теоретичну основу процесів валкової розливки-прокатки складає сукупність базових областей знань, серед них насамперед слід виділити: теорію прокатки та теплотехнічні науки, трибологію, матеріалознавство, основи конструювання машин та механізмів. Кожна з названих областей знань, своєю чергою, включає свої специфічні для цього процесу розділи. При всьому тому, що всі області мають значну глибину знань, разом для повного уявлення про всі процеси в об'язі кристалізації-прокатки наявних відомостей недостатньо, тому багато досліджень носять емпіричний характер. З появою комп'ютерних можливостей завдання валкової розливки-прокатки вирішуються з використанням прикладних стандартних програм, доповнених спеціально розробленими модулями. Спеціалізованих програм для валкової розливки-прокати поки не створено і це є причиною того, що завдання вирішуються з вимушеними припущеннями, спрощеннями та непрогнозованою точністю. Серед стандартних програм найбільшою популярністю користуються засновані на методі кінцевих елементів, однак вони не призначені для прямих досліджень процесу валкової розливки-прокатки. Крім того, всі вони в ряді випадків мають обмежені можливості, наприклад, в частині дослідження об'ємних перетворень в осередку деформації, оскільки метод не має властивість адитивності. Більш раціональним, на нашу думку, для вирішення подібних завдань є використання програм на основі методу кінцевих об'ємів. Метод спочатку призначався для розв'язання задач гідрогазодинаміки і теплообміну, в пізніший період часу дослідники стали використовувати його для вирішення завдань теорії прокатки. Авторами [20–22] використовуються елементи методу кінцевих об'ємів для вирішення об'ємних завдань теорії прокатки. Метод використовується у новій якості з включенням необхідних доповнень, обґрунтування доцільності та ефективності нового підходу та окремі його фрагменти, які наведені нижче.

Не торкаючись глибоко теплотехнічних процесів і питань матеріалознавства слід зупинитися на питаннях теорії прокатки, а також на підходах до конструювання установок для валкової розливки-прокатки та їх окремих вузлів. Аналіз літературних джерел свідчить у тому, що у сучасній теорії прокатки не сформульовані фізично обґрунтовані пояснення кінематичних проявів, які супроводжують процес прокатки; по ряду основних положень не вироблено загальних підходів до вирішення задач пластичного перебігу металу; у поглядах на природу пластичного тертя при прокатці не вироблено загальних підходів; не створено у закінченому вигляді методи визначення енергосилових параметрів; по ряду основних положень існують спірні становища та протиріччя.

Базові положення теорії прокатки сформульовані для простих випадків (для прокатки на гладкій бочки), але і для них єдності думок щодо взаємозв'язку технологічних параметрів не вироблено. Комп'ютерні можливості для цих цілей використовуються неефективно, це проявляється, перш за все, у тому, що через відсутність коректних фізичних підходів при постановці завдань та формулюванні граничних умов результати моделювання можуть мати неадекватний характер. Тому результати комп'ютерного моделювання процесу прокатки не завжди викликають позитивну оцінку. Причини критичних оцінок у тому, що в сучасних підходах до комп'ютерного моделювання процесів прокатки недостатня увага приділяється постановці завдання, тестування моделі, не залучаються для цього результати експериментальних досліджень. Основою

будь-якого теоретичного рішення є коректно позначені початкові умови й у зв'язку дуже актуальним продовжує залишатися висловлювання авторів роботи [23], що постановка завдання має бути точніше, ніж рішення.

Відмінність та неоднозначність думок щодо оцінки фізичної суті параметрів прокатки, їх взаємозв'язку відзначається у багатьох роботах, серед них, зокрема, роботи присвячені проблемам пластичного тертя. З них випливає, що загальні закономірності пластичного тертя, придатні для вирішення досить широкого класу завдань теорії прокатки, не виявлено, єдність думок щодо основних положень пластичного тертя не досягнуто, що ускладнює вирішення технологічних завдань, робить їх результати неоднозначними та недостатньо достовірними.

На окремий і глибокий аналіз заслуговує завдання визначення енергосилових параметрів при валковій розливці-прокатці. Назване завдання у практичній діяльності часто залишається без глибокого аналізу, значною мірою так відбувається через відсутність коштів та методів її вирішення. Актуальність завдання викликана, зокрема, тим, що процес валкової розливки-прокатки супроводжується підвищеними динамічними навантаженнями, що зумовлені специфічними температурними умовами роботи. Для установок валкової розливки-прокатки характерними є температурні умови, що постійно змінюються, найбільшою мірою це відноситься до водоохолоджуваних валків. Валок за час свого повного обороту в умовах контакту з рідким металом зазнає складного теплового циклу від температурного максимуму до повного охолодження (практично до температури охолоджуючої води). Крім того, збірний валок крім бандажу та осі включає елементи кріплення, герметизації, підведення та видалення води, канали, порожнини, отвори, проточки. Сукупність названих елементів знижує характеристики міцності валка в порівнянні з суцільним і виникають додаткові вимоги щодо його міцності і надійності. Названі умови роботи валка визначають підвищені вимоги до точності його розрахунку і, насамперед, до точності визначення енергосилових параметрів процесу. За іншими критеріями слід також оцінювати і механічні властивості матеріалів, з яких виготовлені елементи складових валків. Сказане відноситься і до матеріалу бандажів, оцінювати який слід не тільки з позицій міцності, але й експлуатаційних якостей, наприклад, змінної твердості, використовувати для цього нові підходи. Створення точних методів визначення енергосилових параметрів розливки-прокатки за сучасного рівня знань є перспективною віддаленою майбутнього. Для практичних цілей на даний період часу можуть бути використані деякі найближчі рішення з числа існуючих [21, 22], доповнені відповідними поправками і уточненнями.

Особливості конструктивних рішень валкового розливання-прокатки. Експериментальні методи завжди залишатимуться інструментом перевірки достовірності математичної моделі, результатів теоретичних розрахунків, отримання вихідних даних для створення нових математичних моделей, перевірки гіпотез, що висуваються. Все це стало передумовами для створення принципово нової експериментальної установки, призначеної для одержання заготовки методом валкової розливки-прокатки. Технологічне завдання і розробка конструкції експериментального пристрою вирішувались, у тому числі, із залученням аналізу найближчих світових, а також авторських аналогів. Аналіз конструкцій установок, відомості про які опубліковані у відкритому друку, показав, що вони не змогли стати достатньою мірою аналогами, оскільки мають принципові відмінності за багатьма ознаками. Відомості в літературних джерелах часто носять характер ноу-хау і становлять комерційну таємницю. У відкритий друк надходять відомості про досягнення результатів, що становлять інтерес для споживачів і часто мають більшою мірою рекламний характер. У таких умовах ефективнішим засобом стає створення власних рішень на основі доступних засобів та джерел. Завдання, що стоїть, дуже ускладнюється тим, що ніяких аналогів для майбутніх рішень у світовій практиці немає оскільки подібна робота виконується вперше. З цієї причини аналіз деформаційних, кінематичних і енергосилових особливостей трансформації розплавленого металу по новому способу валкової розливки-прокатки проводився вперше. Для реалізації поставленого завдання необхідним стало виконання комплексу робіт, пов'язаних із виконанням проектно-конструкторських розробок, моделюванням, виготовленням обладнання та оснащення, а також виконання монтажних та пуско-налагоджувальних робіт.

Конструкції установок для валкової розливки-прокатки дуже різноманітні за своїми конструктивними ознаками. Багато в чому це викликано різноманітністю марочного і розмірного сортаменту штаб, що виробляються. До інших причин слід віднести відсутність єдності думок щодо взаємозв'язку технологічних параметрів процесу валкової розливки-прокатки та конструктивних ознак установок у частині швидкості розливання,

діаметрів валків, температурних та деформаційних режимів. Дуже різноманітними є конструкції валків-кристалізаторів, останнім часом стали широко використовуватися збірні валки. Конструкція такого валка-кристалізатора містить бандаж, який виготовляється з жароміцного матеріалу з високою теплопровідністю, внутрішня поверхня якого омивається водою, що циркулює в замкнутій системі [18, 24, 25]. У технічній літературі є також відомості про достатність інтенсивного тепловідбору примусового внутрішнього і зовнішнього повітряного охолодження валків [26], проте виключно повітряна схема охолодження інструмента практичного застосування поки що не отримала. У частині власних аналогів було використано розробки, які були виконані спільно з ГанOVERським та Падерборнським університетами Німеччини [13–17].

Дуже важливим чинником під час створення нових видів обладнання для поєднаних і комбінованих процесів є визначення енергосилових параметрів. Сказане відноситься до всіх видів обробки металів тиском, а також процесів і операцій, що відносяться до них. Існуючі підходи до визначення названих параметрів потребують серйозного перегляду. Визначення енергосилових параметрів прокатки є нелегкою задачею навіть для порівняно простих випадків, для складних процесів досить глибоких теоретичних вирішень не створено. Недолік теорії компенсується досягненнями практики, основу яких складає експериментальний матеріал. Ще більшою проблемною стає ситуація для випадків створення поєднаних процесів, де показники незнання підсумовуються. Причина відсутності досить надійних методів визначення енергосилових параметрів, зокрема, полягає і в тому, що не створено єдині концептуальні підходи до оцінки пластичного тертя.

У випадку поєднання процесів необхідним стає визначення тимчасових і кінематичних параметрів. Значною мірою це відноситься, наприклад, до безперервної прокатки. У частині теорії кінематичної взаємодії металу з інструментом за низкою положень не створено закінчених вирішень, про що свідчить відмінність поглядів з окремих питань, дискусійність і прямо протилежні точки зору. Однією з причин служить неоднозначність думок з питань пластичного тертя, про що сказано вище. Слід безумовно погодитися з дослідниками, зокрема, з автором роботи [27], які стверджують, що суміщені методи обробки металів тиском значною мірою знаходяться на початковому етапі розробки та далеко не всі можливості у технічному і технологічному плані досліджено та застосовано на практиці.

Нова установка значною мірою створена в розвиток авторських розробок, також використовуються стандартні і готові вироби, вона включає три валка-кристалізатора, які в сукупності з привалковим оснащенням утворюють об'ємний міжвалковий простір, у якому створюється можливість формувати об'ємну заготовку. Поздовжні осі валків-кристалізаторів розташовані в горизонтальній площині під кутом 120 градусів один до одного, тим самим створюється замкнутий валковий контур, який разом з обмежувачами забезпечує ущільнення металу в об'ємі кристалізації і деформації. Пристрій містить конічно-циліндричний стрижень для створення колового отвору в заготовці, для отримання суцільних заготовок стрижень не використовується.

Особливості авторського рішення валкового розливання-прокатки. Конструктивні особливості встановлення валкової розливки-прокатки у всіх випадках залежить від технологічної задачі, що вирішується, рівня закінченості її вирішення та достовірності отриманих результатів. Процес валкової розливки-прокатки порожнистих і суцільних заготовок є принципово новим і тому містить у собі безліч нерозкритих його особливостей у частині кінематики, енергосилових параметрів, характеру перебігу рідкого металу та його кристалізації, зовнішнього та внутрішнього тертя, а також їх взаємозв'язку, теплоперенесення та термодинаміки. Оскільки розробки технологічних основ створюються вперше, це віддзеркалюється лише на рівні первинних знань щодо устаткування. Нова технологія знаходиться на стадії свого зародження і всі положення в частині конструкції створюються вперше, тому деякі рішення створюються на основі гіпотетичних передумов.

Привід валків-кристалізаторів в новому пристрою груповий від одного електродвигуна змінного струму. Потужність приводу є функцією фізичних та технологічних характеристик та параметрів. До перших відносяться реальні фізичні властивості конкретного металу, що проходить стадії плавлення, потім – охолодження, кристалізації та пластичну деформацію. При цьому остання стадія протікає в монотонно змінюваних умовах. Спочатку протікає квазідеформація напіврідкого металу, на зміну їй приходить деформація, яка має вже певні ознаки, тобто ознаки традиційної пластичної деформації (які мають місце при поздовжній прокатці). Ознаки традиційної пластичної деформації є неповними, оскільки процес протікає в умовах змінного температурного поля і, відповідно, кристалізації, що не встановилася. Відповідно, не можуть бути стаціонарними

також умови тертя на контактi метал-валок. Умови тертя на контактi безпосередньо впливають на кiнематику осередка кристалiзацiї-деформацiї, в першу чергу, на протяжнiсть зон ковзання (вiдставання та випередження) та прилипання. Питання кiнематики осередка деформацiї при поздовжнiй прокатцi достатньо не вирiшенi навiть для простого випадку прокатки (прокатки на гладкiй бочцi). З деяких питань продовжують iснувати принциповi розбiжностi, наприклад, щодо протяжностi зони прилипання, мiсця її розташування або навiть iснування взагалi. Разом з тим, протяжнiсть зони прилипання в сукупностi з коректними уявленнями про умови тертя на контактi безпосередньо характеризує енергосилову картину процесу. Питання кiнематики процесу валкової розливки-прокатки у свiтовiй практицi не розглядаються, наскiльки можна судити з публiкацiй. Однiєю з причин є складнiсть процесу, його багатofакторнiсть, тому й труднощi створення достовiрних методiв розрахунку. Ще бiльш складним є процес отримання масивних тiл методом валкової розливки-прокатки. У разi, за вiдсутностi методiв розрахунку розробники i дослiдники використовують дуже наближенi власнi методики, рiзного роду аналоги i, не останню чергу, покладаються на iнженерну iнтуїцiю.

Технологiчний комплекс нового типу у складi трьох основних вузлiв представлено на рис. 3.

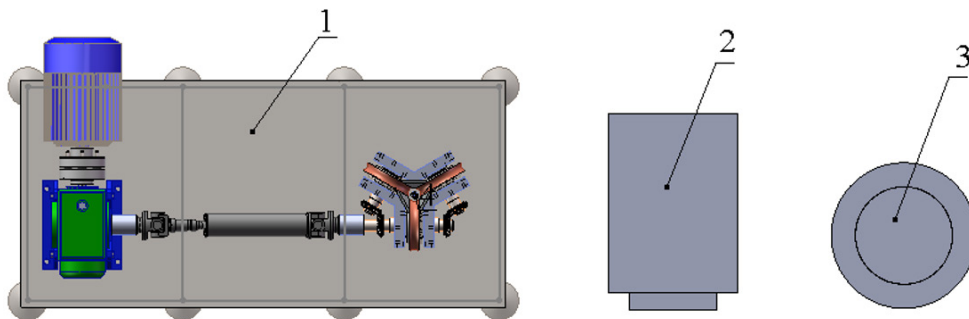


Рисунок 3 – Схема розташування установки валкової розливки-прокатки і допоміжного обладнання

1 – пристрій валкової розливки-прокатки і допоміжне механічне обладнання (електродвигун, редуктор, шпіндель); 2 – піч підігрівальна; 3 – піч плавильна

Деталі та вузли установки виготовлялися на машинобудівному підприємстві «Завод Запоріжмашпром», підприємство знаходиться в м. Запоріжжя. Остаточний монтаж основного (виготовленого) і допоміжного обладнання, збирання готових та стандартних виробів (двигун, редуктор, шпіндель), монтаж електрообладнання, наладка, настройка виконувалася силами співробітників кафедри виконувалось безпосередньо в лабораторії кафедри металургійного обладнання ЗНУ. Установка валкової розливки-прокатки в зборі з приводом представлена на рис. 4. Заключні випробування розробок проводилася у умовах лабораторії, основним завданням експериментальних досліджень було випробування конструкції установки та підтвердження технологічних прогнозів щодо поведінки обсягів розплавленого металу при його контактi з технологічним інструментом.



Рисунок 4 – Установка валкової розливки-прокатки в зборі з приводом

У лабораторних експериментах досліджуваними металами були свинець та алюміній. Свинець є загально визнаним модельним матеріалом у світовій практиці досліджень процесів обробки металів тиском. Свинець у частині досліджень реології дозволяє виявити нові невідомі раніше пластичні властивості та поширити їх на інші групи металів та які можуть бути, зокрема, реологічно складними [28], також в деяких випадках стає можливим, отримавши первинні відомості про енергосилові параметри процесу, екстраполювати деякі результати на випадки деформації інших металів.

Висновки. Створено принципово новий спосіб та пристрій для отримання методом валкової розливки-прокатки порожнистих і суцільних заготовок, які призначені для прокатного виробництва і машинобудування. Конструкція пристрою включає три валки-кристалізатори, які в сукупності з іншим оснащенням установки дозволяють утворити об'ємний міжвалковий простір, в якому відбуваються температурні, кристалічні та деформаційні перетворення металу і створюється об'ємне масивне тіло заготовки. Пристрій створений на базі розробок, захищених патентом України на винахід. Було проаналізовано деформаційні, кінематичні і енергосилові особливості трансформації розплавленого металу в пристрої для валкової розливки-прокатки нового типу.

Розроблено лабораторний дослідницький комплекс, що, зокрема, включає: експериментальний пристрій, нагрівальну і плавильну піч, а також стандартні і готові вироби (редуктор, електродвигун, основа та ін.). Розроблено конструкторську документацію на виготовлення деталей і вузлів установок валкової розливки-прокатки. Відповідно до розробленої конструкторської документації виготовлені деталі і вузли установки валкової розливки-прокатки на підприємстві «Завод Запоріжмашпром», м. Запоріжжя. На лабораторній базі кафедри металургійного обладнання ЗНУ розміщено дослідницький комплекс, проведені перші експериментальні дослідження. Метою досліджень було перевірка працездатності обладнання в цілому та окремих його агрегатів, вузлів, елементів, вивчення функціональності установки і процесу, відповідність розробленим параметрам і технологічності процесу в цілому.

Виготовлена експериментальна партія суцільних і порожнистих заготовок у кількості по 10 штук. Отримані в ході апробації заготовки, будучи за своїм призначенням аналогом заготовок, які використовуваної переважно в прокатному виробництві, за своїми параметрами відповідають своєму призначенню.

Результати опробувань підтвердили працездатність запропонованого способу та пристрою для реалізації способу. Промислове виготовлення суцільних і порожнистих заготовок методом валкової розливки-прокатки дозволить поліпшити техніко-економічні показники металургійних і машинобудівних підприємств: скоротити металургійний цикл, знизити енергозатрати, зменшити металоємність обладнання, поліпшити екологічний стан. Результати роботи можуть бути покладені в основу створення дослідно-промислової установки та після проведення додаткових досліджень використані підприємствами металургійного та машинобудівного комплексів для створення промислового обладнання.

Потенційними замовниками результатів розробок можуть бути представники металургійної, машинобудівної та оборонної галузей (ПАТ «Запоріжсталь», ПрАТ «Дніпроспецсталь», АТ «Мотор Січ», Запорізький ливарно-механічний завод», завод «Інтерпайп Сталь» та ін.).

Бібліографічний перелік

1. Пат. 49053 США, В22D11/0622. Improvement in the manufacture iron and steel/ Bessemer H. (США). № 49053 ; опубл. 25.07.1865. 4 р.
2. Пат. 122095 Україна, Винахід В22D 11/06 від 10.09.2020 р. Огінський Й.К., Таратута К.В., Грідін О.Ю., Ершов С.В., Востоцький С.М. Пристрій для валкової розливки-прокатки металевих суцільних і порожнистих заготовок.
3. Zapuskalov N. Comparison of continuous strip casting with conventional technology / N. Zapuskalov // ISIJ International. 2003. Vol. 43 (№ 8). P. 1115–1127.
4. Данченко В.Н. Кардинальные изменения технологии и проблемы теории производства стального проката. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2000. № 8–9. С. 13–19.
5. Wechsler R. The status of twin-roll casting technology. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 2003. Vol. 32 (№ 1). P. 58–63.
6. Klos W., Höckling J.-U., Becker, L. Ernenputsch. Herstellung innovativer Stahlkonzepte über das Bandgießverfahren. *Proceeding of 28. Aachner Stahlkolloquium, Aachen, 2013*. P. 217–227.
7. Daamen M. Experimental and Numerical Investigation of Double Roller Casting of Strip with Profiled Cross Section / M. Daamen, T. Förster, G. Hirt // ICTP 2011. Vol.2. P. 93-98.

8. Daamen M. Effects of the variation of profile shape on the geometric accuracy and microstructure in profile strip casting / M. Daamen, M. Vidoni, L. Henke, G. Hirt // *Steel Research International*. 2012. P.1223-1226.
9. Vidoni M. Advances in the Twin-roll Strip Casting of Strip with Profiled Cross Section / M. Vidoni, M. Daamen, G. Hirt // *Key Engineering Materials*. 2013. – Vol.554-557. P.562-571.
10. Vidoni M. Profile Strip Casting with Inline Hot Rolling: Numerical Simulations for the Process Chain Design / M. Vidoni, A. Mendel, G. Hirt // *Key Engineering Materials*. 2014. Vol.611-612. P.1568-1575.
11. Daamen M. Tailored strips by welding, strip profile rolling and twin roll casting / M. Daamen, D. D. Julca, G. Hirt // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol.907. P. 29-39.
12. Daamen M. Bandgießen und Weiterverarbeitung profilierter Bänder und hochmanganhaltiger Stähle / M. Daamen, M. Vidoni, G. Hirt // 28. ASK Aachener Stahlkolloquium. 2013. P 207-216.
13. Гридин А.Ю., Огинский И.К., Шапер М. Технологический литейно-прокатный комплекс экспериментальных исследований процессов валковой разливки-прокатки Падерборнского университета. Пластическая деформация металлов : Коллективная монография. Днепр : Акцент ПП, 2017. С. 210-220.
14. Пат. 113368 Україна, МПК (2006.01) B22D 11/06, B22D 11/10 Пристрій для валкової розливки-прокатки профільованих штаб / Гридін О. Ю. (UA), Огинський Й. К. (UA), Бондаренко С. В. (UA), Шапер М. (DE); заявник та патентовласник Національна металургійна академія України. № 201600100; Заявл. 04.01.16. Опубл. 10.01.17, Бюл. №1. 5с.: з іл.
15. Хвист В.А., Гридин А.Ю., Огинский И.К. Стабилизация положения стальной полосы в валковом кристаллизаторе при получении биметаллического алюминиево-стального композита способом валковой разливки-прокатки. *Сучасні проблеми металургії*, 2012. № 15. С. 3–13.
16. Пат. 104950 Україна. Винахід, МПК (2006.01) B22D 11/06, B21В 27/03, B21В 27/08 Валок для валкової розливки-прокатки / Гридін О.Ю., Огинський Й.К., Данченко В.М., Головка О.М. (Україна); заявник та патентовласник Національна металургійна академія України. № 201213079; Заявл. 16.11.12. Опубл. 25.03.14, Бюл. №6. 6 с.: з іл.
17. Grydin O.Yu., Ogins'kyu Y.K., Danchenko V.M., Bach F.-W. Experimental twin-roll casting equipment for production of thin strips. *Metallurgical and Mining Industry*, 2010. № 5 (2). P. 348–354.
18. Georgi-Maschler T. Maßnahmen zur Produktivitätssteigerung an einer Aluminium-Bandgießanlage. Proceeding of 28. Aachner Stahlkolloquium. Aachen, 2013. P. 187–196.
19. Кодрон К. Горячая обработка металлов : в 2 т. Т. 2 : Производственные процессы горячей обработки металлов. Москва : МАКИЗ, 1929. 326 с.
20. Oginskiy I.K. New approaches to the definition of power parameters of rolling based on finite volume method. *Metallurgical and Mining Industry*, 2011, (7) p. 20-26.
21. Огинский И.К., Данченко В. Н., Самсоненко А. А., Бояркин В. В. Процессы деформации металла на основе многовалковых калибров. Днепропетровск : Пороги, 2011. 355 с.
22. Огинский И. К. Новые подходы к определению энергосиловых параметров прокатки на основе метода конечных объемов. *Металлургическая и горнорудная промышленность*, 2015. № 7. С. 15-21.
23. Тарновский И. Я. Поздеев А. Н., Ганаго О. А. и др. Теория обработки металлов давлением. Вариационные методы расчета усилий и деформаций. Под редакцией И. Я. Тарновского. Москва : Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1963. 672 с.
24. Menet P.-Y. Strip Casting Technology. A Key to Product Quality / P.-Y. Menet, F. Basson, K. Maiwald, R. Cayol // Proc. of Melt Quality Workshop. Madrid, 2001. P. 25–29.
25. Пат. 2002793061 ЄВП, B22D11/06. Giesswalze und verfahren zur herstellung einer giesswalze / Hohenbichler G., Eckerstorfer G., Reiter T., Damasse J.-M. (Німеччина) – № WO2003057390A; заявл. 18.12.2002; опубл. 18.12.2003. 10 с.
26. Mucciardi F. Waterless Caster for Matte/Slag Granulation / F. Mucciardi, E. Palumbo, N. Jin // Proc. of Copper 99-Cobre 99, TMS. 1999. Vol. 4. P. 153–169.
27. Фастыковский А.Р. Совмещенные процессы, использующие резервные силы трения в очаге деформации при прокатке : монография Новокузнецк : Изд-во НПК, 2007. 246 с.
28. Шломчак Г.Г. Реометаллика. Днепро : Лира. 2021. 312 с.

References

1. Pat. 49053 USA, B22D11/0622. Improvement in the manufacture of iron and steel/ Bessemer H. (USA). No. 49053; published 07.25.1865. 4 p.m.
2. Pat. 122095 Ukraine, Invention B22D 11/06 from 10.09.2020 Oginskyi Y.K., Taratuta K.V., Gridin O.Yu., Yershov S.V., Vostocki S.M. Device for roll casting-rolling of solid and hollow metal blanks.
3. Zapuskalov N. Comparison of continuous strip casting with conventional technology / N. Zapuskalov // *ISIJ International*. 2003. Vol. 43 (№ 8). P. 1115–1127.

4. Danchenko V.N. Radical changes in technology and problems in the theory of rolled steel production. *Metallurgical and mining industry*. 2000. No. 8–9. P. 13–19.
5. Wechsler R. The status of twin-roll casting technology. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 2003. Vol. 32 (№ 1). P. 58–63.
6. Klos W., Höckling J.-U., Becker, L. Ernenputsch. Herstellung innovativer Stahlkonzepte über das Bandgießverfahren. *Proceeding of 28. Aachner Stahlkolloquium, Aachen, 2013*. P. 217–227.
7. Daamen M. Experimental and Numerical Investigation of Double Roller Casting of Strip with Profiled Cross Section / M. Daamen, T. Förster, G. Hirt // *ICTP 2011*. Vol.2. P. 93-98.
8. Daamen M. Effects of the variation of profile shape on the geometric accuracy and microstructure in profile strip casting / M. Daamen, M. Vidoni, L. Henke, G. Hirt // *Steel Research International*. 2012. P.1223-1226.
9. Vidoni M. Advances in the Twin-roll Strip Casting of Strip with Profiled Cross Section / M. Vidoni, M. Daamen, G. Hirt // *Key Engineering Materials*. 2013. – Vol.554-557. P.562-571.
10. Vidoni M. Profile Strip Casting with Inline Hot Rolling: Numerical Simulations for the Process Chain Design / M. Vidoni, A. Mendel, G. Hirt // *Key Engineering Materials*, 2014. Vol.611-612. P.1568-1575.
11. Daamen M. Tailored strips by welding, strip profile rolling and twin roll casting / M. Daamen, D. D. Julca, G. Hirt // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol.907. P. 29-39.
12. Daamen M. Bandgießen und Weiterverarbeitung profilierter Bänder und hochmanganhaltiger Stähle / M. Daamen, M. Vidoni, G. Hirt // *28. ASK Aachener Stahlkolloquium*. 2013. P.207-216.
13. Hrydin A.Yu. Oginsky I.K., Shaper M. Technological casting-rolling complex of experimental studies of roll casting-rolling processes of the Paderborn University. *Plastic deformation of metals: Collective monograph*. Dnipro: Accent PP, 2017. P. 210-220.
14. Pat. 113368 Ukraine, IPC (2006.01) B22D 11/06, B22D 11/10 Device for roll casting-rolling of profiled shafts / Hrydin O. Yu. (UA), Oginskyi Y. K. (UA), Bondarenko S. V. (UA), Shaper M. (DE); the applicant and patent holder is the National Metallurgical Academy of Ukraine. No. 201600100; Application 04.01.16. Publ. 10.01.17, Bul. No. 1. 5 p.: with illustrations.
15. Khvyst V.A., Hrydyn A.Yu., Oginsky Y.K. Stabilization of the position of the steel strip in the roll crystallizer during the production of a bimetallic aluminum-steel composite by the method of roll casting-rolling. *Modern problems of metallurgy*, 2012. No. 15. P. 3–13.
16. Pat. 104950 Ukraine. Vynahid, IPC (2006.01) B22D 11/06, B21B 27/03, B21B 27/08 Roll for roll casting-rolling / Hrydin O.Yu., Oginskyi Y.K., Danchenko V.M., Golovko O.M. (Ukraine); the applicant and patent holder is the National Metallurgical Academy of Ukraine. No. 201213079; Application 16.11.12. Publ. 25.03.14, Bul. No. 6. 6 p.: with illustrations.
17. Grydin O.Yu., Ogins'kyi Y.K., Danchenko V.M., Bach F.-W. Experimental twin-roll casting equipment for production of thin strips. *Metallurgical and Mining Industry*, 2010. № 5 (2). P. 348–354.
18. Georgi-Maschler T. Maßnahmen zur Produktivitätssteigerung an einer Aluminium-Bandgießanlage. *Proceeding of 28. Aachner Stahlkolloquium, Aachen, 2013*. P. 187–196.
19. Kodron, K. Hot processing of metals: in 2 vols. T. 2: Производственные процессы хойти обработка металлов. Moscow: MAKIZ, 1929. 326 p.
20. Oginskyi I.K. New approaches to the definition of power parameters of rolling based on finite volume method. *Metallurgical and Mining Industry*, 2011, (7) p. 20-26.
21. Oginsky I.K., Danchenko V.N., Samsonenko A.A., Boyarkin V.V. Metal deformation processes based on multi-roll gauges. Dnipropetrovsk: Porogy, 2011. 355 p.
22. Oginsky I. K. New approaches to determining energy-force parameters of rolling based on the method of finite volumes. *Metallurgical and mining industry*, 2015. No. 7. P. 15-21.
23. Tarnovsky, I. Ya., Pozdeev, A. N., Ganago, O. A., et al. Theory of metal processing by pressure. Variational methods of calculating forces and deformations. Edited by I. Ya. Tarnovsky. Moscow: Gosudarstvennoe nauchno-technicheskoe izdatelstvo literatury po chernoi i tsvetnoi metallurgii, 1963. 672 p.
24. Menet P.-Y. Strip Casting Technology. A Key to Product Quality / P.-Y. Menet, F. Basson, K. Maiwald, R. Cayol // *Proc. of Melt Quality Workshop, Madrid, 2001*. P. 25–29.
25. Pat. 2002793061 EVP, B22D11/06. Giesswalze und verfahren zur herstellung einer giesswalze / Hohenbichler G., Eckerstorfer G., Reiter T., Damasse J.-M. (Germany) – No. WO2003057390A; statement 18.12.2002; published 18.12.2003. 10 s.
26. Mucciardi F. Waterless Caster for Matte/Slag Granulation / F. Mucciardi, E. Palumbo, N. Jin // *Proc. of Copper 99-Cobre 99, TMS*. 1999. Vol. 4. P. 153–169.
27. Fastykovsky A.R. Combined processes using reserve forces of friction in the center of deformation during rolling: monograph Novokuznetsk: Izd-vo NPK, 2007. 246 p.
28. Shlomchak H.G. Rheometallics. Dnipro: Lyra. 2021. 312 p.

Ogins'kyi Josef, professor, doctor of technical sciences, Zaporizhzhia a National University, ORCID: 0000-0001-6376-2019

Vlasov Andrii, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-3253-6435

Grydin Olexandr, associate professor, doctor of technical sciences department of materials science, University of Paderborn, Germany, ORCID: 0000-0001-9683-5464

Hrechanyi Oleksii, senior lecturer, Ph.D, Zaporizhzhia National University, ORCID: 0000-0003-0524-4998

Vasilchenko Tetyana, associate professor, candidate of technical sciences, Zaporizhzhia National University, ORCID 0000-0002-0340-3900

A NEW DIRECTION OF MANUFACTURING PREPARATION FOR METALLURGY AND MECHANICAL BUILDING

A fundamentally new method of obtaining blanks for grade rolling, pipe production and machine building has been developed. The method is based on the use of the roll casting-rolling process. A fundamentally new design of the casting-rolling installation has been developed, it includes three crystallizer rolls, which, together with other equipment of the installation, form a volumetric inter-roll space, where a three-dimensional massive body of the workpiece is created, the design device is protected by a patent of Ukraine for an invention. The method and device make it possible to obtain solid and hollow blanks that can have a dual purpose. Design solutions are based on proven original analogs. The developments have undergone initial testing in the laboratory of the department of metallurgical equipment of the Zaporizhzhia National University. The testing was experimental in nature, the main task was to test the design of the installation and the new method. As a result of the approbation, the manufacturability of the method and device was established, the prospects of their development and application in industrial conditions were confirmed. The workability of the method of obtaining blanks and the device for its implementation has been confirmed. The industrial production of solid and hollow billets by the roll casting-rolling method will improve the technical and economic indicators of metallurgical and machine-building enterprises: shorten the metallurgical cycle, reduce energy costs, reduce the metal capacity of equipment, and improve the environmental condition. The results of the development can be used by enterprises of metallurgical, machine-building complexes, and the defense industry. The availability of new type of blanks allows to revise the composition of the equipment of rolling mills and pipe shops in the direction of reducing its volume and energy consumption. In the future, new developments become the basis for the creation of endless graded rolling.

Key words: casting-rolling, roll-crystallizer, crystallization, roll casting-rolling device, bandage, hollow and solid blanks, combined processes, headquarters.

Стаття надійшла до редакції 18.11.2023 р.

Наукове видання

МЕТАЛУРГІЯ

2023
Випуск 2

Технічне редагування *Ю. Назарова*
Комп'ютерна верстка та макетування *Н. Кузнєцова*



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

WWW.HELVETICA.UA

Підписано до друку 08.05.2024. Формат 60x84/8.
Папір офсетний. Гарнітура Times. Цифровий друк.
Ум. друк. арк. 15,35. Наклад 300. Замовлення № 0524/313.
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.