Міністерство освіти і науки України

Запорізький національний університет
(повне найменування вищого навчального закладу)

Інженерний навчально-науковий інститут ім. Ю.М. Потебні
(назва факультету)

Кафедра металургійних технологій, екології та техногенної безпеки
(повна назва кафедри)

Пояснювальна записка

до кваліфікаційної магістерської роботи
рівень вищої освіти__другий (магістерський) рівень_____

на тему «Дослідження процесу просочення обпалених заготовок розплавом пеку»

Виконав: студент _2_курсу, гр. *8.1364-мкм*
___Вініченко О.І.
(ПІБ) (підпис)
спеціальності
____*136 Металургія*_____
(шифр і назва)
спеціалізація
_____
(шифр і назва)
освітньо-професійна програма
*Металургія кольорових металів*__
(шифр і назва)

Керівник _Карпенко Г.В.
(прізвище та ініціали) (підпис)
Рецензент Нестеренко Т.М.
(прізвище та ініціали) (підпис)

Запоріжжя - 2025 року

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЗАПОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНЖЕНЕРНИЙ НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ
ім. Ю.М. ПОТЕБНІ

Кафедра *металургійних технологій, екології та техногенної безпеки*

Рівень вищої освіти *другий (магістерський) рівень*

Спеціальність *136 металургія*
(шифр і назва)

Освітньо-професійна програма *металургія кольорових металів*
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри *МТЕТБ*
Ю.О. Бєлоконь

"____" _____2025 року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Вініченко Олег Ігорович
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: Дослідження процесу просочення обпалених заготовок розплавом пеку
керівник роботи: *Карпенко Ганна Володимирівна, к.т.н., доц. каф.*
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом вищого навчального закладу від "27" лютого 2025 року № 319-с
2. Строк подання студентом роботи (проєкта) *19.12.2025 р.*
3. Вихідні дані до роботи (проєкта) *науково-технічна література, періодичні видання за фахом, патентний пошук*
4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити: *1 Характеристика електродних виробів, 1.2 Технологічна схема виробництва електродів, 1.3 Основні властивості пеку, 1.4 Пориста структура обпечених заготовок, 2.1 Процеси які відбуваються при рідкофазному ущільненні, 2.3 Кінетика процесів рідкофазного ущільнення, 3.1 Управління технологічною операцією просочення, 3.3 Підготовка пеку, 3.4 Просочення заготовок пеком, 3.5 Вивантаження просочених заготовок, 3.6 Контроль просочених заготовок, 3.7 Пристрій та умови роботи автоклаву, 3.8 Визначення часу просочення, 4.1 Організація виконання науково-дослідної роботи, 4.2 Розрахунок кошторису витрат на проведення дослідження, 5 Охорона праці і навколишнього середовища; 4.1 Характеристика ступеня безпеки*

процесу; 4.2 Аналіз потенційно небезпечних та шкідливих факторів виробничого середовища; 5.3 Захист від виявлених небезпечних і шкідливих факторів обпалених заготовок.

5. *Презентаційний матеріал 11 слайдах (на 11 сторінках)*

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата завдання прийняв
1 Аналітично-пошукова частина	*Карпенко Г.В., доцент кафедри*	
2 Теоретична частина	*Карпенко Г.В., доцент кафедри*	
3 Дослідження процесів просочення обпалених електродних заготовок пеком	*Карпенко Г.В., доцент кафедри*	
4 Організація та оцінка витрати на проведення дослідження	*Карпенко Г.В., доцент кафедри*	
5. Охорона праці і техногенна безпека	*Карпенко Г.В., доцент кафедри*	
Нормоконтроль	*Бєлоконь Ю.О., зав. кафедри*	

7. Дата видачі завдання: *01.03.2025 р.*

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	*Аналітично-пошукова частина*		
2	*Теоретична частина*		
3	*Дослідження процесів просочення обпалених електродних заготовок пеком*		
4	*Організація та оцінка витрати на проведення дослідження*		
5	*Охорона праці і техногенна безпека*		

Студент _____ *О.І. Віниченко*
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник проекту (роботи) _____ *Г.В. Карпенко*
(підпис) (прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: 90 с., 7 рис., 27 табл., 41 літературне джерело.

ОБПАЛЕНІ ЗАГОТОВКИ, ПЕК, ПОРИСТІСТЬ, ЗВ’ЯЗУЮЧЕ, ВУГЛЕЦЬ, ПОДОВІ БЛОКИ, ПЕКОПРОСОЧУВАННЯ

Тема диплома: «Дослідження процесу просочення обпалених заготовок розплавом пеку».

Мета роботи. Розробити ефективні процеси для виготовлення просочених подових блоків, що забезпечують їх ефективну роботу.

Об’єкт дослідження – процес розм’якшення пеку

Предмет досліджень – закономірність властивостей подових блоків при використанні пеку з різною температурою розм’якшення.

У загальній частині розглянуто властивості електродів, властивості пеку, а також пористу структуру обпалених заготовок.

У спеціальній частині розглянуто явища на межі фаз, кінетику процесів рідкофазного ущільнення, будову та умови роботи автоклава; визначено оптимальний час просочування обпалених заготовок розплавом пеку; побудовано графіки залежності часу просочування від температури просочування, в’язкості пеку від температури, а також поверхневого натягу від температури просочування.

У розділі «Охорона праці та техногенна безпека» розроблено заходи з техніки безпеки, промислової санітарії та протипожежної безпеки. Тут також представлено батарейний циклон досліджуваної ділянки виробництва.

В економічній частині розраховано витрати на проведення науково-дослідної роботи, наведено сітковий графік проведення досліджень.

ЗМІСТ

ВСТУП 7
1 АНАЛІТИЧНО-ПОШУКОВА ЧАСТИНА 9
1.1 Характеристика електродних виробів 9
1.2 Технологічна схема виробництва електродів 11
1.3 Основні властивості пеку 12
1.3.1 Фізико-хімічні властивості пеків 13
1.3.2 Технологічні властивості пеків 18
1.3.3 Хімічний склад пеків 21
1.3.4 Структура пеку 22
1.4 Пориста структура обпечених заготовок 23
Висновки до розділу 1 29
2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА 30
2.1 Процеси які відбуваються при рідкофазному ущільненні 30
2.2 Явище на межі фаз 30
2.3 Кінетика процесів рідкофазного ущільнення 34
3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОСОЧЕННЯ ОБПАЛЕНИХ ЕЛЕКТРОДНИХ ЗАГОТОВОК ПЕКОМ 37
3.1 Управління технологічною операцією просочення 37
3.2 Підготовка заготовок до просочення 38
3.3 Підготовка пеку 41
3.4 Просочення заготовок пеком 43
3.5 Вивантаження просочених заготовок 44
3.6 Контроль просочених заготовок 45
3.7 Пристрій та умови роботи автоклаву 46
3.8 Визначення часу просочення 54
Висновки до розділу 3 57
4 ОРГАНІЗАЦІЯ ТА ОЦІНКА ВИТРАТИ НА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ 58
4.1 Організація виконання науково-дослідної роботи 58

4.2 Розрахунок кошторису витрат на проведення дослідження процесу просочення обпалених заготовок розплавом пеку 62
Висновки до розділу 4 71
5 ОХОРОНА ПРАЦІ І ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА 72
5.1 Заходи щодо усунення основних шкідливостей та небезпек 76
5.2 Основні засоби індивідуального захисту 77
5.3 Вентиляція 79
5.4 Природне та штучне освітлення 80
5.5 Електроустаткування 81
5.6 Протипожежна безпека виробництва 81
5.7 Профілактичні протипожежні заходи 82
5.8 Первинні засоби гасіння пожеж 82
5.9 Розрахунок батарейного циклону 83
Висновок до розділу 5 85
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ 86
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ 87

ВСТУП

Всі вуглеграфітові матеріали у своїй основі містять вуглець, що має ряд властивостей, які дозволили застосувати його для широкого спектру виробів, в якому майже кожен вид має специфічні властивості. Вуглець має низку найважливіших властивостей, які й визначили основні технологічні прийоми виробництва виробів з його основі

Одним із найбільших споживачів електродів є алюмінієва промисловість. З вуглецевих матеріалів виготовляють не тільки електроди, а й блоки, плити та інші вироби для футерування апаратів, в яких протікають електрохімічні та хімічні процеси.

Вуглецеві електроди та вироби в залежності від методу їх виготовлення ділять на пресовані обпалені та безперервні самопалювальні. Крім того, вуглецеві вироби можна поділити в залежності від сировини, з якої вони виготовлені, на вугільні, коксові, графітовані.

Як сполучна можуть застосовуватися матеріали, які в процесі випалу коксуються і, залишаючи достатню кількість міцного коксу, надають виробом необхідну міцність та однорідність. Якісні характеристики виробів, а також ефективність виробництва багато в чому залежить від того, наскільки правильно вибрано тип сполучного.

Мета і задачі роботи. Розробити ефективні процеси для виготовлення просоченних подових блоків, що забезпечують їх ефективну роботу.

Для досягнення поставленої мети в роботі необхідно було вирішити такі завдання:

– проаналізувати і узагальнити літературні дані по дослідженню технологічних факторів при виробництві подових блоків, обґрунтувати доцільність їх модернізації;

– виконати експериментальні дослідження по визначенню впливу температури розм’якшення пеку та часу просочення;

– провести порівняння фізико-механічних властивостей отриманих блоків.

Об'єкт дослідження – процес розм'якшення пеку

Предмет досліджень – закономірність властивостей подових блоків при використанні пеку з різною температурою розм'якшення.

Методи досліджень. Дослідження проводилися за допомогою сучасних методів: удавана щільність ASTM C 559, в'язкість ВЗ – 4 (ГОСТ 8920-74).

Наукова новизна одержаних результатів. Основні висновки і положення, що характеризують наукову новизну роботи полягають у наступному.

1. Встановлено, що зі збільшення температури просочення обпалених заготовок пеком час просочення, в'язкість пеку та поверхневе натяг зменшуються.

2. Встановлено, що оптимальною температурою просочення є температура 150 ^{o}C.

3. Доведено, що збільшення швидкості просочення скорочує тривалість просочення на 10 %, що призводить до зменшення трудовитрат.

Практичне значення одержаних результатів.

1. Розроблені технологічні параметри процесу просочення обпалених подових блоків.

2. Запропоновано виготовлення подових блоків з температурою просочення 150 ^{o}C..

Особистий внесок дослідника. Безпосередньо автором роботи сформульовано постановку завдань дослідження та вибрано наукові підходи до їх вирішення. На основі отриманих результатів автором доведена можливість проведення процесу просочення за температури 150 ^{o}C. Основні наукові результати, наведені в магістерській роботі, отримані автором самостійно.

Апробація результатів роботи. Основні висновки та результати магістерської роботи доповідалися та обговорювалися на: 4th International scientific and practical conference "International experience in scientific research" (November 20-22, 2025) BoScience Publisher, Chicago, USA.

1 АНАЛІТИЧНО-ПОШУКОВА ЧАСТИНА

1.1 Характеристика електродних виробів

Електродом називають кінцеву частину струмопідводящої системи, що вводить електричний струм у робочий простір апаратів, де відбуваються електротермічні або електрохімічні процеси. Електроди можуть бути виготовлені з різних провідних матеріалів, але тут розглядаються лише вироби з вуглецевих матеріалів.

Для системного вивчення технології виробництва та експлуатації електродів доцільно класифікувати їх за технологічними умовами виготовлення і за сировиною. За цими ознаками розрізняють чотири основні типи: вугільні, коксові, графітові та графітовані електроди.

- Вугільні — виготовляються переважно з антрациту; мають відносно високу зольність, більший електричний опір і низьку теплопровідність.
- Коксові — роблять із малозольного коксу; характеризуються низькою зольністю (менше 1%), високим опором і низькою теплопровідністю.
- Графітові — виготовляються з природного або штучного графіту; застосовуються там, де є доступ до великих родовищ графіту.
- Графітовані — отримують шляхом спеціальної термічної обробки малозольного коксу при температурах понад 2000 °C; відзначаються низькою зольністю та високою електро- і теплопровідністю.

За хімічним складом електроди прагнуть робити максимально близькими до чистого вуглецю, але в природній сировині завжди присутні мінеральні домішки, що утворюють золу. Склад золи залежить від типу сировини: у вугільних електродах переважають оксиди кремнію, заліза, алюмінію, кальцію та магнію; у коксових — головним чином оксиди заліза і кремнію; у графітованих — карбід кремнію та оксиди кремнію й алюмінію.

Цінні властивості графіту, що визначають його широке застосування: висока хімічна стійкість; низький коефіцієнт теплового розширення і стійкість

до термічних ударів; задовільна міцність при різних температурах; незмочуваність розплавленими металами і шлаками; легкість механічної обробки; можливість ущільнення шляхом просочення.

Графітовані електроди виготовляються з малозольного коксу шляхом спеціальної термічної обробки графітувальних печах при температурі вище 2000°С. Ці вироби мають незначну зольність і мають високу електропровідність і теплопровідність. Основні властивості електродів наведено у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1-Основні властивості електродів [2]

Показник	Вугільні електроди	Коксові електроди	Графітовані електроди
Зольність, %	4…8	0,25 ... 1,00	0,1 ... 1,5
Удавана питома вага, г/см^3	1,48 ... 1,65	1,40 ... 1,67	1,50 ... 1,70
Дійсна питома вага, г/см3	1,90 ... 2,05	1,98 ... 2,10	2,20 ... 2,24
Пористість, %	20…22	24…26	28…30
Питомий електричний опір, Ом · м	35…55·10^{-6}	50…70·10^{-6}	8…12·10^{-6}
Механічна міцність, МПа:			
на стиск	20,0 ... 45,0	25,0 ... 50,0	20,0 ... 35,0
на розтяг	6,5 ... 20,0	15,0 ... 30,0	15,0 ... 28,0
на вигин	3,0…8,0	5,0 ... 10,0	5,0 ... 10,0
Теплопровідність, Вт/м В·К	3,906…260,0	3,612…6,72	74,76
Температурний коефіцієнт розширення, К$^{-1}$	3,5 ·10^{-6} … 1,0 · 10^{-5}	1,6…4,5·10^{-6}	2,6·10^{-6}
Питома теплоємність при температурі від 40 до 90^o, Дж/кг·К	1,974·10^3	1,319·10^3	1,361·10^3

За хімічним складом електроди повинні бути чистим вуглцем. Практично це неможливо, бо абсолютно чистих вуглецевих матеріалів у природі немає. Однак необхідно прагнути до можливого мінімуму мінеральних домішок, які утворюють золу.

Найбільше зольних домішок містять вугільні електроди. Зольність залежить від чистоти вихідних матеріалів, головним чином антрациту. До складу золи вугільних електродів входять окиси кремнію, заліза, алюмінію, кальцію та магнію.

1.2 Технологічна схема виробництва електродів

Попри різноманіття електродних виробів, їх виробництво здійснюється за єдиною технологічною схемою. Суть процесу полягає у спіканні та випалюванні заготовок, сформованих із суміші сипкого вуглецевого матеріалу зі зв'язуючими компонентами. Виготовлення електродів включає велику кількість операцій і відзначається значною тривалістю, що, наприклад, при виробництві графітованих виробів перевищує два місяці. Тверді вуглецеві матеріали, що надходять на підприємство, зберігаються у спеціальних закритих складах, де їх захищають від зволоження та забруднень. Зазвичай вони доставляються у шматках розміром 100–150 мм, а нафтовий кокс — до 700–800 мм. На заводі матеріали піддають попередньому дробленню на зубчастих вальцьових або щокових дробарках. Ступінь дроблення визначається технологічними вимогами та наявним обладнанням. Для великих шматків застосовується ручне підроблення на колосникових ґратах перед первинним дробленням.

Зберігання кам'яновугільного пеку залежить від способу його використання у виробництві. Зазвичай пек застосовують у рідкому стані, тому його утримують у спеціальних обігрівних бункерах. Якщо використовується твердий пек, його зберігають у критих приміщеннях, де встановлюють дробарки для його подрібнення. Кам'яновугільну смолу зберігають у підземних резервуарах з підігрівом. Її попередня підготовка полягає у видаленні води та частини середніх фракцій, головним чином нафталіну. Розчинники (антраценова олія) зберігаються в цистернах і надходять безпосередньо у відділення змішування.

Усі види зв’язуючих матеріалів після попередньої обробки (для смоли — дистиляція, для пеку — подрібнення або розплавлення) направляються на стадію змішування, де після зважування подаються у змішувальні машини. Вуглецеві матеріали після первинного дроблення надходять на прожарювання. Після прожарювання здійснюють подрібнення та класифікацію. Середнє дроблення проводять у кульових млинах із ситами або у вальцьових дробарках із подальшою класифікацією на гуркотах. Для отримання тонких фракцій застосовують трубчасті млини.

Матеріали різних класів крупності зберігаються у бункерах дозування. Для кожного виду та розміру зерна передбачено окремий бункер. Бункерне відділення обладнане спеціальними вагами для дозування. Бій електродів, що виникає при пресуванні, випалюванні, графітуванні та механічній обробці, повертається у виробництво після дроблення. Технологія його переробки уточнюється залежно від виду бою та умов застосування.

Після зважування всі матеріали надходять у змішувальні машини, де з компонентів готують однорідну суміш — електродну масу. Вона або використовується для подальшої переробки у вироби, або реалізується як готова продукція. Для зручності транспортування та використання електродну масу формують у брикети. Відформована маса після випробувань надходить на склад готової продукції.

Маса, призначена для виробництва електродів, після змішування надходить у пресовий цех і після досягнення рівномірної температури піддається трамбуванню. Операція здійснюється безпосередньо у контейнері преса або на окремих машинах, з яких затрамбований блок завантажується у контейнер преса. Після охолодження спресовані електроди зберігаються на проміжному складі. Звідти вони надходять на випал. Для окремих виробів цикл завершується на цьому етапі, і після випробувань вони відправляються на склад готової продукції. До таких виробів належать аноди для електролізу алюмінію, деякі футерувальні блоки та інші.

Інші випалені вироби перед надходженням на склад готової продукції проходять механічну обробку для надання товарної форми. Частина випалених виробів призначена для графітування. Графітовані вироби або одразу надходять на склад готової продукції, або проходять заключну операцію — механічну обробку. На цьому етапі вироби обробляють на різних верстатах залежно від необхідної форми. Цех механічної обробки оснащений набором верстатів різних типів для забезпечення вимог до готової продукції.

1.3 Основні властивості пеку

1.3.1 Фізико-хімічні властивості пеків

Кам’яновугільний пек є продуктом коксохімічного виробництва. Під час коксування спеціальних сортів вугілля у коксових батареях утворюються кокс, смола та гази. Кокс із коксівного вугілля містить значну кількість мінеральних домішок і непридатний для електродного виробництва. Смола ж має менший вміст домішок і використовується як сировина для отримання кам’яновугільного пеку.

Смолу нагрівають до 300–350 °С, обробляють повітрям і видаляють легкокиплячі фракції. Залишок називають пеком. Це однорідна термопластична речовина чорного кольору з блискучим раковистим зламом. Елементний склад (%): С — 92…93; Н — 4,3…4,7; S — 0,3…0,85; N — 1,7…1,8; О — 0,8…1,0. Щільність становить 1,2…1,3 г/см³, зольність — 0,2…0,3 %. Пек не має чіткої температури плавлення чи затвердіння, а характеризується інтервалом розм’якшення. Розрізняють середньотемпературний пек (65–90 °С, вихід летких речовин 53–63 %) і високотемпературний (135–150 °С, вихід летких речовин 43–54 %).

Основні фізико-хімічні показники обох сортів — густина, в’язкість, поверхневий натяг, теплоємність і теплопровідність. Вони залежать від характеристик вихідної смоли та умов отримання пеку [4]. Для середньотемпературного пеку вирішальними є якість смоли та параметри її

фракціонування. Для високотемпературного — метод і ступінь термічного впливу.

Особливо важливим показником є вихід нерозчинних речовин. У практиці трапляється, що піки з однаковою температурою розм'якшення мають різний вміст нерозчинного залишку. Як розчинник зазвичай застосовують толуол. Для середньотемпературних пеків це пояснюється тим, що під час термічного впливу змінюються первинні властивості нестійких сполук смоли. Внаслідок процесів конденсації, полімеризації та розкладання з подальшим ущільненням утворюються нові речовини, нерозчинні в толуолі, піридині та інших розчинниках. Через свою нелетючість вони залишаються у піку й визначають його якість. На кількість нерозчинних речовин впливають температура, тиск, тривалість нагрівання та витрата пари. Таким чином, склад піку змінюється головним чином за рахунок різного вмісту нерозчинних компонентів, які мають вирішальне значення для оцінки якості піку, що переробляється у високотемпературний пек і далі — в електродний кокс [5].

Дослідження показали, що піки, отримані при фракціонуванні смоли під вакуумом, містять менше нерозчинних речовин, ніж отримані при атмосферному тиску. Спостерігається пряма залежність між вмістом нерозчинних речовин і величиною вакууму. При використанні водяної пари підвищення вмісту нерозчинних речовин менше, ніж без пари, але більше, ніж під вакуумом.

Швидкість фракціонування також суттєво впливає: чим швидше нагрівається смола, тим менше утворюється продуктів ущільнення. Вважають, що зміни якості піку при швидкому нагріванні аналогічні змінам при фракціонуванні під зниженим тиском.

У промисловості застосовують безперервні трубчасті агрегати та кубові установки з вакуумними системами, щоб максимально запобігти полімеризації, конденсації та розкладанню нестійких сполук смоли. Це певною мірою обмежує можливість отримання оптимальної сировини для виробництва електродного коксу, коли потрібні піки з високим вмістом

продуктів ущільнення. Важливим чинником, що впливає на якість середньотемпературного пеку, є також вихідні властивості смоли, які залежать від природи вугілля та умов коксування. Характеристика пеків з близькою температурою розм'якшення, отриманих в однакових умовах, але з різних смол наведена в таблиці 1.2

Таблиця 1.2 - Характеристика пеків залежно від властивостей смоли

Пек			Смола		
Температура розм'якшення, °С	Речовини, нерозчинні в толуолі, %	Вихід летких речовин, %	Питома вага при 20 °С	Речовини, нерозчинні в толуолі, %	В'язкість при 90°С
74	19,6	67,9	1,1763	3,9	2,34
74	22,0	65,4	1,1848	5,5	2,40
75	24,5	64,3	1,1980	6,3	2,46

З таблиці видно, що підвищення вмісту в печі речовин, розчинних у толуолі, повністю відповідає підвищенню вмісту їх у смолі. Характеристика смоли та умови її отримання позначаються і на інтенсивності перебігу термічних та хімічних процесів, що впливають на фізико-хімічні показники пеку. Вплив сировини проявляється також і при переробці середньотемпературного пеку у високотемпературний [5].

Щільність пеків - вище одиниці та коливається в межах 1,25...1,29 для пеків з температурою розм'якшення 65 ... 80 °С (середньотемпературних) і 1,30 ... 1,34 для пеків з температурою розм'якшення 135 ... 160 °С (високотемпературний).

Щільність збільшується з температурою розм'якшення; характер її зміни підкоряється лінійній залежності.

Основний фактор, що впливає на густину, вихід нерозчинних речовин. Це видно з таблиці 1.3, в якій наведено значення густини для пеків з близькими

температурами розм'якшення, але різним виходом речовин, нерозчинних у толуолі.

Таблиця 1.3 - Зміна щільності пеку залежно від виходу нерозчинних речовин

Температура розм'якшення пеку, °С	Речовини, нерозчинні в толуолі, %	Щільність при температурі визначення, г/см3	
		20 °С	184 °С
74	19,6	1,247	1,191
75	26,0	1,300	1,211

З підвищенням температури нагрівання лінійна залежність густини від температури розм'якшення пеків зберігається (табл. 1.4).

Таблиця 1.4 – Залежність щільності від температури розм'якшення пеків

Температура розм'якшення пеку, °С	Речовини нерозчинні в толуолі	Щільність при температурі визначення, г/см^3			
		20 °С	60 °С	100 °С	140 °С
66	21,0	1,2863	1,2611	1,2268	1,1922
75	25,2	1,2900	1,2650	1,2387	1,2I42
142	54,3	1,3263	1,3107	1,3013	1,2792

Вимірюванням в'язкості кам'яновугільних пеків займалися небагато дослідників. Встановлено, що в'язкість середньотемпературних пеків змінюється в залежності від температури нагріву та від властивостей пеку, зокрема від виходу нерозчинних речовин; у тому й іншому випадку для в'язкості характерна різка зміна значень певних температурних інтервалах. Аналогічний характер кривих в'язкості зберігається також щодо цього показника для високоплавкого пеку.

З підвищенням температури нагрівання в'язкість пеків знижується. Одинака в'язкість для пеків з різною температурою розм'якшення настає при різних температурах нагріву. Високотемпературний пек, багатий найбільш складними ущільненими вуглецевими сполуками, вимагає досягнення рівної рухливості вищих температур, ніж середньотемпературний.

Поверхневий натяг є необхідною величиною у практиці технологічних розрахунків й у оцінки якості пеків. Дані щодо поверхневого натягу для пеків у літературі відсутні.

Пек відноситься до поганих провідників тепла. Значення його теплоємності дуже невеликі. Середня теплоємність пеків з температурою розм'якшення 130…150 °С коливається не більше 0,344… 0,395 кал/г·°С інтервалі температур 20…150 °С, змінюючись у своїй лінійно з підвищенням температури визначення.

При теплових розрахунках необхідно знання коефіцієнтів теплопровідності кам'яновугільних пеків. З підвищенням температури розм'якшення пеку різко підвищується температура його спалаху. Пек слабо еластичний у міру підвищення температури розм'якшення, еластичність його знижується. Мірою еластичності може бути дуктильність. Дуктильність пеку з температурою розм'якшення 75 °С становить: при температурі нагріву 25 °С - 0,15 см, 45 °С - 0,20 см, 55 °С - 0,40 см.

Кам'яновугільному пеку, незалежно від температури розм'якшення, властиво поєднання крихкості при зусиллях, що швидко виникають, стійкості при повільній їх дії і малого опору зусиллям на вигін.

Характерними властивостями пеків є різке збільшення в'язкості поблизу температури розм'якшення - затвердіння, а також наявність плинності при температурах нижче температури розм'якшення.

Плинність пеку з температурою розм'якшення 75 °С при температурі нагрівання 55 °С становить $3,5…8,0·10^{-4}$ см залежно від навантаження (6…15 кг/см^2) (таблиця 1.5).

Для пеків відсутня певна температура плавлення. Вона замінюється інтервалом розм'якшення або переходом із твердого стану в рідкий. Цей інтервал розм'якшення знаходиться між температурою, при якій пек втрачає свою крихкість, і температурою переходу в рідкий стан він становить 30 ... 40 ° С для середньотемпературного пеку і 60 ... 70 ° С - для високоплавкого.

Таблиця 1.5 – Середня теплоємність пеків.

Температура розм'якшення, °С	Речовини, нерозчинні в толуолі, %	Середня теплоємність, кДж/кг·К			
		150 °С	200 °С	250 °С	300 °С
128	38,0	1,60	1,68	1,76	1,85
145	41,9	1,59	1,69	1,80	1,86
150	48,2	1,62	1,71	1,81	1,87
130	38,4	1,44	1,53	1,63	1,89
150	48,1	1,41	1,44	1,62	1,87

1.3.2 Технологічні властивості пеків

Для оцінки пеку як вихідної сировини для коксування важливим є дослідження його технологічних характеристик: газовиділення, спікання та здатності утворювати коксовий залишок. При аналізі процесу газовиділення пеків застосовується модифікований метод, що зазвичай використовується для вугілля і базується на визначенні втрати маси летких речовин при нагріванні навішування зразка у 1 г. Початок інтенсивного газовиділення середньотемпературних пеків відповідає діапазону 323…342 °С, завершення - 500…515 °С, а температурний інтервал максимального газовиділення становить 173…177 °С. Високоплавкі пеки характеризуються меншими значеннями інтервалу, швидкості газовиділення та загальної втрати маси.

Різниця у перебігу газовиділення середньотемпературних і високоплавких пеків пояснюється відмінностями їх групового складу та специфічним газовиділенням окремих фракцій. Вирішальний вплив на процес газовиділення високоплавкого пеку має вміст α-складової, яка

характеризується зниженим сумарним газовиділенням та рівномірним його перебігом. Газовиділення α-фракції відбувається рівно, швидкісні криві не мають максимуму [6]. Газовиділення β-компоненти супроводжується значним спученням і викидами. Тому для визначення газовиділення навішування пеку зменшують до 0,5 г і додають пісок.

Окрім величини та характеру газовиділення, для оцінки пеків застосовують коефіцієнт спікання, який добре узгоджується з показниками групового складу та властивостями окремих фракцій. Спіканням називають здатність пеків до схоплювання та закоксовування інертного матеріалу, яким у даному випадку є пековий кокс, подрібнений до 0,2…0,3 мм. Найбільш оптимальними співвідношеннями між пеком і коксом є 1:2,5 та 1:4,0. У цих випадках утворюються найміцніші корольки, помірно спучені з чітко вираженою коксовою структурою. Як показник спікання приймається величина навантаження, під дією якої коксовий корольок руйнується. У таблиці 1.6 наведено значення індексу спечення середньотемпературного та високоплавкого пеків.

Таблиця 1.6 – Характеристики спікання пеків

Найменування пеку	Температура розм'якшення, °С	Речовини, нерозчинні в толуолі, %	Вихід летких речовин, %	Коксовий залишок за методом двох тиглів, %	Опір королька до роздавлювання, кг/см
Середньотемпературний	74	19,64	67,9	43,4	3,87
Високотемпературний	162	58,70	36,9	74,0	4,45

При визначенні спікаючої здатності окремих складових середньотемпературного пеку встановлено, що найвищі показники демонструє β-складова. Проте при співвідношенні 1:4 (де одна частина — β-складова, а

чотири частини — пековий кокс) утворюються міцні коксові корольки, які, однак, непридатні для випробувань, оскільки мають коронку посередині та підняті краї. Подібна картина спостерігається і при співвідношенні 1:2,5. Лише при співвідношенні 1:5 отримують корольки з рівною горизонтальною поверхнею, придатні для випробування на роздавлювання.

При визначенні спікаючої здатності α-складової у співвідношенні з коксом 1:2,5 утворюються сильно спучені, слабкі та порожнисті всередині корольки. Збільшення частки пекового коксу до співвідношення 1:4 не усуває спучення α-складової, навіть якщо при цьому частина коксу залишається сипучою. γ-складова спікаючих властивостей не має; вона утворює лише коксовий залишок [7].

Важливим технологічним показником є коксовий залишок, що формується при нагріванні пеку до повного видалення летких компонентів. Залежно від методики (передусім від швидкості нагрівання) отримують різні результати щодо виходу коксового залишку. Якщо визначення проводити у платиновому тиглі при швидкому нагріванні (3 хв.), вихід коксу для середньотемпературного пеку становить 32…39 %. За методом двох тиглів із тривалішим нагріванням вихід коксу складає 43…46 %. При ще більш повільному нагріванні (3 години) вихід коксового залишку значно зростає і сягає 56…62 %. Подібні значення коксового залишку отримують і при визначенні газовиділення середньотемпературних пеків.

Вихід коксу збільшується зі зменшенням швидкості нагрівання. Це пояснюється додатковим коксуванням тих фракцій пеку, які при швидкому нагріванні випаровуються. Метод тривалого (3-годинного) коксування має особливий інтерес, адже він дає вихід коксу, що відповідає виробничим умовам. Існує залежність між величиною коксового залишку, виходом речовин, нерозчинних у толуолі, та виходом летких: коксовий залишок зростає зі збільшенням вмісту нерозчинних у толуолі, тоді як вихід летких зменшується.

Аналогічна залежність зберігається і при використанні інших розчинників — піридину та антраценового масла. Оскільки

високотемпературний пек характеризується підвищеним вмістом нерозчинних речовин або α-складової, то й за показником коксового залишку він відрізняється від середньотемпературного більшим виходом [6].

1.3.3 Хімічний склад пеків

Хімічний склад кам’яновугільних пеків досі досліджений недостатньо. Відомо, що пек складається переважно з багатокільцевих ароматичних та гетероциклічних сполук, які мають високі температури кипіння. При аналізі складу зазвичай використовують не сам пек, а продукти його переробки: фракції, отримані при перегонці, смолу, що утворюється під час коксування, а також дистиляти, які виділяються при підвищенні температури розм’якшення пеку.

Застосування продуктів переробки для визначення складу пояснюється специфічними властивостями самого пеку. Через наявність високо конденсованих сполук він не розчиняється повністю в жодному відомому розчиннику. Особливо великий залишок утворюється при розчиненні пеків із високою температурою розм’якшення. Пек не можна розділити на фракції методом дистиляції, оскільки при температурах понад 400 °C починається його розкладання з виділенням газоподібних продуктів. Використання вакууму дозволяє збільшити вихід фракцій, проте при цьому утворюється значний залишок невідомого складу. Наприклад, при молекулярній дистиляції кам’яновугільного пеку за залишкового тиску $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. вихід фракцій становив лише 40 % [3].

Вважається, що у складі пеку може бути присутня велика кількість сполук — понад 180, а можливо й близько 5000. Проте реально виділено значно менше — близько 50. Адсорбційний аналіз підтвердив наявність у пеку 2,3-бензантрацену, 1,2-бензкарбазолу та бразану. Обробкою фракцій, що киплять вище 400 °C, різними розчинниками у поєднанні зі ступінчастою кристалізацією та утворенням пікратів було виділено 3,4-бензпірен, 1,2-бензпірен, 1,2-бензантрацен і перилен. Методом каліплавлення з тієї ж фракції

отримано 1,2- та 2,3-бензофлуорен. Фракція, що википає вище піренової, виявилася багатою на кисневмісні сполуки, зокрема бразан. Із маточного розчину бразану було виділено 1,9-бензоксантен.

Фракціонуванням під вакуумом, кристалізацією, хроматографією та хімічними методами із середньотемпературного пеку виділено такі сполуки: флюорантен, 1,2-бензантрацен, хризен, 4-метилпірен, 1-2-8-триметилфенантрен, нафтацен, алкілбразан, 2-3-бензокар-1-2-бензофлуорен. У пекових дистилятах міститься 5…6 % основ. У чистому вигляді отримано 3,4-бензакридин, а також виділено β-нафтиламін.

До складу пеку, крім відомих поліциклічних ароматичних сполук (карбо- та гетероциклічних, таких як пірен, хризен, нафтацен, бразан і трифенілен), ймовірно входять продукти полімеризації та конденсації. Вони є дуже активними і нестійкими до нагрівання та дії каталізаторів, і навіть при 300 °С можуть повторно полімеризуватися та конденсуватися. Завдяки великій кількості полярних гетероциклічних сполук підвищена активність пеку пояснюється електростатичними зв’язками, що існують як усередині молекули між зарядженими атомами, так і між окремими молекулами. Між продуктами ущільнення пеку, ймовірно, діють також дисперсні сили.

Таким чином, хімічний склад пеку можна представити так: β-фракція (розчинна в бензолі) є сумою карбо- та гетероциклічних поліциклічних ароматичних сполук із 4–6 бензольними ядрами. γ-фракція (розчинна в бензині) характеризується наявністю багатокільцевих сполук (типу динафтокоронен, тетранафтопірен) з молекулярною масою 450…550. До її складу входять сполуки, що містять азот, сірку та кисень. Крім багатоядерних індивідуальних сполук, у γ-фракції присутні продукти конденсації та полімеризації, утворені на основі ароматичних сполук попередньої фракції. Продукти подальшого ущільнення — сполуки з підвищеною кількістю ароматичних кілець — утворюють α-фракцію, яка є нерозчинною в бензолі.

1.3.4 Структура пеку

Існують різні уявлення про структуру пеку. Деякі дослідники розглядають його як колоїдну систему, де β-фракція (нерозчинна в бензині) є головною складовою, що забезпечує гомогенізацію всієї системи. Її гомогенізуючий вплив переважає над розчинною здатністю γ-фракції (розчинної в бензолі та бензині). Гіпотезу про колоїдну структуру підтримують багато авторів, які дійшли цього висновку на основі досліджень в'язкості та інших властивостей пеків.

Інші дослідники вважають, що пек є переохолодженою рідиною з тонкодисперсним інертним наповнювачем. Як і будь-яка багатокомпонентна суміш, у якій жодна речовина не переважає, пек не кристалізується. Його висока в'язкість при звичайних температурах уповільнює утворення регулярних решіток для будь-якого наднасиченого компонента. Завдяки силам Ван-дер-Ваальса, що діють між молекулами, переохолоджена рідина при низьких температурах поводиться як неорганізоване тверде тіло.

За даними Бернса і Вууда, нижче критичної точки, якій відповідає в'язкість близько 10^{13} Пуаз, пек перебуває у склоподібному стані та проявляє властивості аморфної твердої речовини. При цьому щільність, питома теплоємність, теплопровідність і діелектрична стала перестають залежати від температури.

Мікроскопічні дослідження показують наявність дисперсних частинок розміром 1…3 мікрони, які не мають значних відмінностей у конфігурації. Розмиті та нечіткі рентгенограми пеків із різною температурою розм'якшення пояснюються тим, що ароматичні сполуки (α- та β-фракції) об'єднані у вуглецеві сітки та пакети з бічними групами й атомами, які утворюють високодисперсні колоїдні частинки, розташовані на великих одиницях. Це зумовлює рухливість системи.

Деякі автори називають таку систему турбостатичною, тобто такою, де атоми вуглецю згруповані у плоскі шари, схожі на стільники, які паралельні один одному, але водночас хаотично орієнтовані. На відміну від α- та β-

фракцій, γ-фракція складається переважно з кристалічних речовин, подібних за структурою до фенантрену, а також кристалічним речовинам, що знаходяться в пековій смолі.

1.4 Пориста структура обпечених заготовок

Пористі графіти, отримані шляхом пресування дисперсних частинок коксу-наповнювача з подальшою термічною обробкою шихти, мають специфічну структуру порового простору. Усередині самих частинок коксу-наповнювача містяться пори, що формують внутрішньочастковий поровий простір. Між окремими частинками виникають порожнини, розмір і форма яких залежать від щільності їх укладання та особливостей взаємодії сполучного з наповнювачем під час термічної обробки. Окрему групу пор утворює сполучне, яке при нагріванні переходить у кокс-сполучний. Таким чином, структура порового простору пористих графітів визначається сукупністю внутрішньочасткових пор, міжчастинкових порожнин та пор, що формуються внаслідок перетворення сполучного.

Позначивши коефіцієнт співвідношення β як відношення об'ємної частки безпористого коксу-наповнювача до об'ємної частки безпористого коксу-сполучного $\beta = V_{\text{н}}^{o}/V_{\text{с}}^{\text{o}}$. Об'єм компактної композиції (безпористої) запишемо як:

$$V_{\text{o}}(1-\text{П}) = V_{\text{н}}^{\text{o}} + V_{\text{с}}^{\text{o}} = (1+\beta)(1-\text{П}_{\text{с}})V_{c}, \qquad (1.1)$$

де $\text{П}_{\text{с}}$- загальна пористість коксу-сполучного, %;

$V_{\text{с}}$ - об'ємна частка коксу-сполучного в композиції, %.

Звідси загальна пористість композиції дорівнює (%):

$$\text{П} = 1-(1+\beta)(1-\alpha_{\text{н}})(1-\text{П}_{\text{с}}), \qquad (1.2)$$

де $\alpha_{\text{н}}$ - коефіцієнт наповнення композиції, ($\alpha_{\text{н}} = V_{\text{н}} - V_{\text{o}}$);

Припустимо, що активний поровий простір частинок коксу-наповнювача під час формування композиції заповнюється рідким сполучним, яке при термічній обробці переходить у кокс-сполучний. Якщо здійснювати багатоциклові просочення, можна вважати, що в цьому поровому просторі утворюється непористий кокс-сполучний. За таких умов сумарна пористість коксу-наповнювача в складі композиції буде приблизно дорівнювати його внутрішньочастковій пористості, тобто визначатися лише порами, що залишаються всередині самих частинок наповнювача.

$$П_н \approx 1 - \frac{\rho_к}{\rho_п}, \qquad (1.3)$$

де $\rho_к$ - здається щільність коксу наповнювача, що визначається ставленням виміряних маси та обсягу зразків, кг/м^3;

$\rho_п$ - пікнометрична щільність коксу-наповнювача, визначена методом рідинної або газової порометрії, кг/м^3.

Якщо ці щільності визначити у зразків композиції, то отримаємо активну пористість композиції Пак і відповідно визначимо закриту пористість

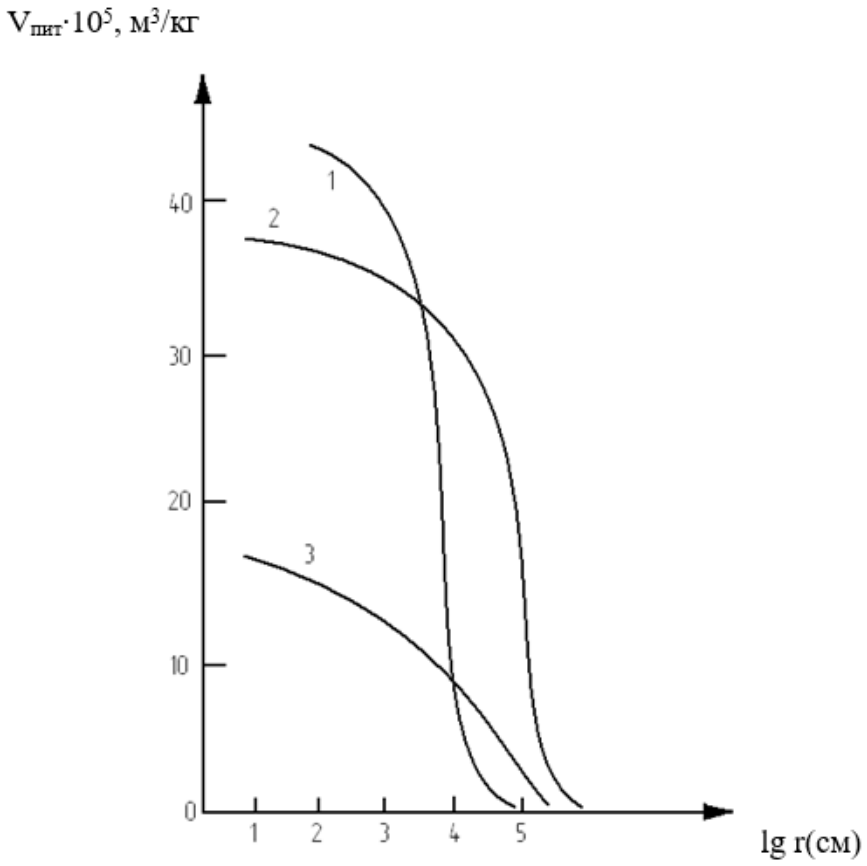
$$П_з = П - П_{ак}\ , \qquad (1.4)$$

Загальну пористість коксу-зв'язуючого у виразі для коефіцієнта співвідношення можна визначити за формулою

$$П_с = 1 - \frac{\rho_к}{\rho_{т\ max}}$$

Для визначення середнього та ефективного радіусів пор відповідно до прийнятої моделі порового простору твердих тіл необхідно враховувати описані раніше характеристики. Середній радіус активних пор визначається шляхом аналізу інтегральних або диференціальних кривих розподілу об’єму

пор за еквівалентними радіусами. На рисунку 1.1 представлені такі криві для різних типів коксів. Їх слід поділити на кілька характерних інтегралів і визначити значення середнього та ефективного радіусів.



1 - ПГ-50 (p = 1,06 г/см^3, П = 47,3%); 2 - СГ-П (p =1,1 г/см^3, П =40,7%); 3 - ПРОГ-2400 (p = 1,65 г/см*3*, П = 21,4%)

Рисунок 1.1 – Залежність розподілу обсягу пор $V_{пит}$ по радіусах r у графіті різних марок

Отримані дані про пористість, ефективний радіус пір та коефіцієнт звивистості використовуються як вихідні параметри моделі порового простору твердих тіл для проведення теоретичних досліджень та аналізу експериментальних даних у задачах гідродинаміки пористих графітів.

Характеристики пористої структури штучних графітів та інших вуглецевих матеріалів вітчизняного виробництва, розраховані з урахуванням наведених залежностей, представлені в таблиці 1.7.

Багато експериментів підтверджують, що якісний розподіл пористості в композиції залежить від вихідної шихти, тобто коксів-наповнювачів і сполучних матеріалів. Як правило, він відображає залежність зміни об'єму пор за їх розмірами у вихідних компонентах шихти. Тому особливо важливо знати основні характеристики порового простору графітів та інших вуглецевих матеріалів ще на етапі дослідження структури пор коксів. Основні характеристики порової структури коксів наведені у таблиці 1.8.

Таблиця 1.7 - Характеристики структури порового простору деяких вуглецевих матеріалів

Марка матеріалу	$t_{пол}$,°С	ρ, г/см^3	$П_{від}$,%	$П_{ак}$, %	$r_{еф}$, нм
Пірографіт	2100	2,17	2,7	0	-
Графіт ВПП	2800	1,90	18,0	17,0	10000
Графіт МПГ-6	2500	1,80	20,0	15,5	1400
Графіт АРВ	2450	1,55	25,0	15,0	4000
Скловуглець СВ-2000	2000	1,50	2,0	0,2	7000
Графіт ПРОГ-2400	2400	1,67	27,5	24,0	9000
Графіт ПГ-50	2400	1,1	57,0	50,0	2000
Графіт ГМЗ	2800	1,6	27,0	17,0	850
Графіт ПЕ-65	2500	0,52	78,8	76,0	-
Графіт ВК-20	2600	0,2	86,5	85,0	-

Варто зазначити, що описана модель порового простору твердого тіла та наведенні залежності для розрахунку характеристик можуть бути застосовані до будь-яких невпорядкованих структур, зокрема до пористих графітів. Тому іноді замість терміна "пористий графіт" використовується термін "пористе тверде тіло".

Вуглецеві матеріали, метали та сплави мають пористу структуру практично незалежно від методу їх виготовлення, особливо це стосується методів порошкової металургії, газополум'яних і плазмових технологій отримання покриттів, а також методів виготовлення композиційних матеріалів. У зв'язку з цим зміна характеристик порового простору твердого тіла може бути використана не лише для покращення гідродинамічних параметрів пористого твердого тіла, але й для надання йому нових властивостей, які не властиві монолітним, "компактним" твердим тілам.

Таблиця 1.8 - Характеристики структури порового простору деяких коксів

Марка коксу	ρ, г/см^3	Вихід летких при 700 °С, %	Міцність при стиранні, %	П, %
Нафтовий:				
КНПС	2,04	5,0	13,0	26…24
КНКС	2,08	5,0	8,0	27…30
КНПЕ	2,08	7,0	7,0	28…32
КНКЕ	2,14	7,0	7,0	25…35
Піковий	1,9…2,06	0,8	25…30	33…75
Голчастий	2,06 ... 2,14	0,5…2,5	-	30…57
Антрацит	1,5 ... 1,6	3,8…3,6	-	25...47
Графіт натуральний	2,07 ... 2,3	1,0…2,0	-	36…40

У вирішенні прикладних проблем характеристики порового простору твердого тіла відіграють дуже велику роль не лише з позицій гідродинаміки поведінки рідини та всієї системи тверде тіло – рідина.

Пористість твердого тіла впливає практично весь комплекс його властивостей. Залежність між властивостями вуглецевих матеріалів та його

пористістю носить, зазвичай, емпіричний характер, але, можливо, проте, врахована під час вирішення багатьох інженерних завдань.

Висновки до розділу 1

1. Основними сировинними матеріалами є: обпалені заготовки та пек кам'яновугільний.

2. Основні властивості обпалених заготовок: пористість 20...22 %, теплопровідність 3,91...6,72 Вт/м·К, питомий електричний опір $35...55 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, справжня питома вага 1,90 ... 2,05 г / $см^3$.

3. Основні властивості пеку: щільність пеку 1,25…1,29 г/$см^3$, температура розм'якшення 65-80 °С, середня теплоємність 0,344… 0,395 кал/г·°С.

2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

2.1 Процеси які відбуваються при рідкофазному ущільненні

Просочування вуглецевих матеріалів здійснюється з метою досягнення високої щільності, зниження газопроникності та забезпечення підвищених фізико-механічних властивостей. Такий процес реалізується через рідку фазу із застосуванням імпрегнатів (смол або пеків), а також за допомогою розплавів металів, що вводяться примусово або завдяки капілярним силам.

З точки зору енергетики поверхня вуглецевого матеріалу являє собою термодинамічно нерівноважну гетерогенну систему, на межі якої під час просочування відбувається низка фізико-хімічних міжфазних процесів:

1. міжмолекулярні взаємодії як усередині окремих фаз, так і між різними фазами (когезія та адгезія);
2. поверхневі явища, що включають змочування та розтікання;
3. капілярні взаємодії;
4. дифузійні процеси (наприклад, проникнення атомів вуглецю в рідкий метал) та хімічні явища (навуглецювання металу з утворенням нової фази) й інші.

2.2 Явище на межі фаз

Когезія та адгезія. Когезія являє собою притягання атомів і молекул усередині певної фази, яке зумовлене міжмолекулярними та міжатомними силами різної природи. Адгезія, у свою чергу, забезпечує з’єднання між двома тілами завдяки фізичним або хімічним міжмолекулярним взаємодіям.

Таким чином, міжфазну взаємодію, тобто взаємодію між поверхнями тіл різної природи, що перебувають у контакті, прийнято називати адгезією.

Кількісними показниками когезійно-адгезійних процесів виступають робота когезії ($W_к$) та робота адгезії ($W_а$).

Робота когезії визначається як витрата енергії, необхідної для зворотного розриву тіла по перерізу, що дорівнює одиниці площі. При цьому внаслідок розриву утворюється поверхня, яка має дві одиниці площі, і відповідно робота когезії дорівнює:

$$W_к = 2\sigma, \tag{2.1}$$

де σ – поверхневе натягування тіла на кордоні з повітрям, Н·м.

Оскільки когезія відображає міжмолекулярні сили взаємодії всередині однорідної фази, її характеристику можна здійснювати за допомогою таких параметрів, як енергія утворення пари (чим вища ентропія, тим більшою є робота когезії), леткість (чим нижча леткість, тим менший тиск газу над речовиною, а отже, тим більшою є робота когезії) та інших показників.

Для того щоб визначити співвідношення між роботою адгезії та поверхневим натягом компонентів, що взаємодіють, розглянемо дві конденсовані фази 2 і 3, які мають поверхні на межі з повітрям 1, що приймається рівним одиниці (рисунок 2.1).

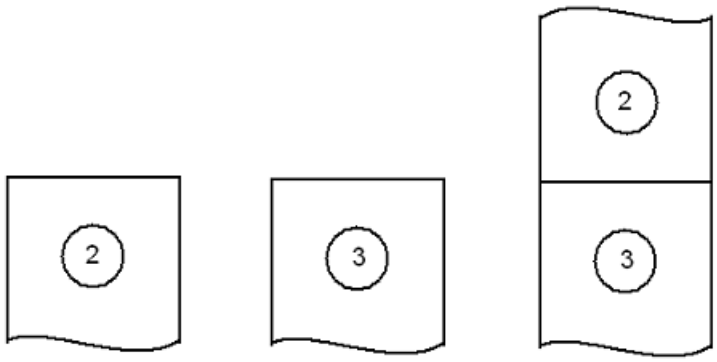


Рисунок 2.1 – Схема взаємодії компонентів, що мають різний поверхневий натяг

При суміщенні поверхонь 2 і 3 відбудеться явище адгезії з міжфазним натягом, що дорівнює $\sigma_{2.3}$.

Початкова енергія Гіббса системи зменшиться на величину, яка дорівнює роботі адгезії, тобто:

$$\Delta G + W_a = 0 \text{ або } W_a = -\Delta G. \quad (2.2)$$

Запишемо рівняння енергії Гіббсу для початкового $G_{поч}$ і кінцевого $G_{кін}$ станів системи:

$$G_{поч} = \sigma_{2.1} + \sigma_{3.1}; \quad G_{кін} = \sigma_{2.3}. \quad (2.3)$$

Тоді зміна енергії Гіббса системи в процесі адгезії дорівнюватиме:

$$\Delta G = G_{кін} - G_{поч} = \sigma_{2.3} - \sigma_{2.1} - \sigma_{3.1} \quad (2.4)$$

або

$$W_a = \sigma_{2.1} + \sigma_{3.1} - \sigma_{2.3}. \quad (2.5)$$

Це рівняння є рівнянням Дюпре, з якого випливає, що робота адгезії тим більше, чим більше поверхневий натяг вихідних компонентів і чим менше кінцевий міжфазний натяг.

Міжфазний натяг стане рівним нулю , коли зникне міжфазна поверхня, що відбувається при повному розчиненні фаз, тобто. коли

$$W_a \geq \sigma_{2.1} + \sigma_{3.1}. \quad (2.6)$$

Змочування

Змочування являє собою поверхневе явище, яке полягає у взаємодії рідини з твердим або рідким тілом. Якщо нанести краплю на поверхню, густина якої є більшою за густину речовини самої краплі, можна спостерігати

два можливі процеси. Крапля може залишитися на поверхні, набуваючи певної рівноважної форми, або ж вона буде розтікатися по поверхні.

Оскільки нанесення краплі призводить до зменшення площі твердої поверхні, поверхнева енергія починає знижуватися, прагнучи розтягнути краплю по поверхні. Її величина дорівнює поверхневому натягу твердого тіла на межі з повітрям. Водночас міжфазна енергія на межі контакту твердого тіла з рідиною, навпаки, прагне стиснути краплю.

Для прикладу, кут змочування графіту водою становить 55°. Різні рідини по-різному змочують одну й ту саму поверхню. Найкраще змочування відбувається у випадку, коли рідина має близьку полярність до поверхні.

Розтікання

Розтікання рідини по твердій поверхні описується коефіцієнтом розтікання , який визначається за рівнянням Гаркінса:

$$К = \sigma_{т-г} - (\sigma_{р-г}\cos\theta + \sigma_{т-р}) = w_a - w_к = w_a - 2\sigma_{р-г} > 0 \quad (2.7)$$

Розглянуті закономірності справедливі для ідеально гладких та однорідних поверхонь твердих тіл. Вплив шорсткості може бути врахований за допомогою рівняння Дерягіна-Венцеля:

$$cos\ \theta_{шер} = K \cdot cos\theta, \quad (2.8)$$

де K - коефіцієнт шорсткості, мм

Капілярні взаємодії. Переміщення рідини, що змочує, може відбуватися двояко: за механізмом суцільного меніска і за механізмом розтікання.

Принципова відмінність механізму розтікання від механізму суцільного меніска полягає в тому, що в процесі просочення величина $\Delta S_{р-г} = 0$ (для механізму розтікання), тоді як $\Delta S_{р-г} \neq 0$ для механізму суцільного меніска.

2.3 Кінетика процесів рідкофазного ущільнення

У класичній теорії просочення, розробленої Б.В. Дерягіним [7], глибина l проникнення рідини в капіляри, що здійснюється за механізмом суцільного меніска, визначається рівнянням:

$$l^2 = 2k\frac{S_o}{\Pi^2}\sigma_{\text{р}-\text{г}}\cos\theta \cdot t, \qquad (2.9)$$

де k - коефіцієнт фільтрації, що визначається з рівняння Дарсі, м/с

S - питома поверхня пір, м^2/г

$П$ - пористість матеріалу, %

t - час, с.

Рівняння справедливе для ламінарного перебігу рідини в капілярі під дією капілярного тиску і коли перебіг рідини підпорядковується закону Пуазейля, наприклад, при просоченні рідким пеком або рідкими смолами:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\Delta P \cdot k \cdot F}{x \cdot \mu}, \qquad (2.10)$$

де q - обсяг, що увійшов у пори імпрегнату, м^3

x - товщина матеріалу, м

k-коефіцієнт проникності, (см^3·мм)/(м^2·с·Па)

F-площа пластини, м^2

μ- в'язкість імпрегнату, Па·с

ΔP- Різниця тисків на межах пластини, Па.

Коефіцієнт проникності (або фільтрації) визначається за формулою Лейбензона:

$$k = \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{\Delta P \cdot F}, \qquad (2.11)$$

де Q - витрата рідини, м^3

L - Довжина пластини, м.

Вважаючи процес ізотермічним та пористість однаковою у всьому обсязі, визначимо різницю на межі пластини у вигляді:

$$\Delta P = P_{зов} + P_{кап} + P, \qquad (2.12)$$

де $P_{зов}$ - зовнішній тиск, Па

$P_{кап}$ - капілярний тиск, Па

P - протитиск у середині пластини, Па.

Протитиск P з формули (2.12) можна визначити із закону Бойля-Маріотта:

$$P = \frac{P_o}{1-\delta}\ , \qquad (2.13)$$

де $\delta = x/\alpha$.

Після підстановки ΔP рівняння Дарсі, його послідовного деференціювання за початкових умов t=0 і δ=0, отримаємо:

$$(\frac{1-\alpha}{2})^2 Z^2 - \alpha(1-\alpha)[Z + \ln(1-Z)] = \frac{(P_п + P_к)k}{\mu L^2 \cdot П_о} t\ , \qquad (2.14)$$

де $\alpha = \frac{P_o}{P_п + P_к}$ - показник вакуумування;

Z – відносний ступінь просочення ($Z=\delta/\delta_к$).

Приймаємо Z=0,99 і дозволяючи рівняння щодо тривалості процесу просочення t отримаємо наступне рівняння:

$$t = \frac{\mu \cdot L^2 \cdot \Pi_o}{(P_{\text{п}} + P_{\text{к}})} \cdot 0{,}5(1-\alpha)(1+6\alpha). \qquad (2.15)$$

На практиці можливий і зворотний рух імпрегнату в пластині, якщо зовнішній тиск імпрегнату стане нижчим, ніж усередині пластини. Це може статися, коли проводиться повторне вакуумування або зниження тиску в автоклаві [9]. Практично достатнім є проведення 2-3 просочення. Наступні просочення ефекту не дають.

3 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОСОЧЕННЯ ОБПАЛЕНИХ ЕЛЕКТРОДНИХ ЗАГОТОВОК ПЕКОМ

3.1 Управління технологічною операцією просочення

Для здійснення операції просочення вихідними матеріалами слугують обпалені електродні заготовки, а результатом є заготовки, насичені пеком. Основне призначення процесу просочення полягає у заповненні відкритих пор обпалених заготовок пеком з метою покращення їхніх фізико-механічних властивостей під час наступних етапів термічної обробки. Просочення може виконуватися як одноразово, так і багаторазово.

Матеріали, що застосовуються в операції просочення:

- обпалені заготовки, які відповідають вимогам стандартів технологічного процесу на випалену продукцію;
- кам’яновугільний просочувальний пек, що відповідає умовам контрактів та договорів із постачальниками. Технологічна схема операції просочення наведена рисунку 3.1 [9]

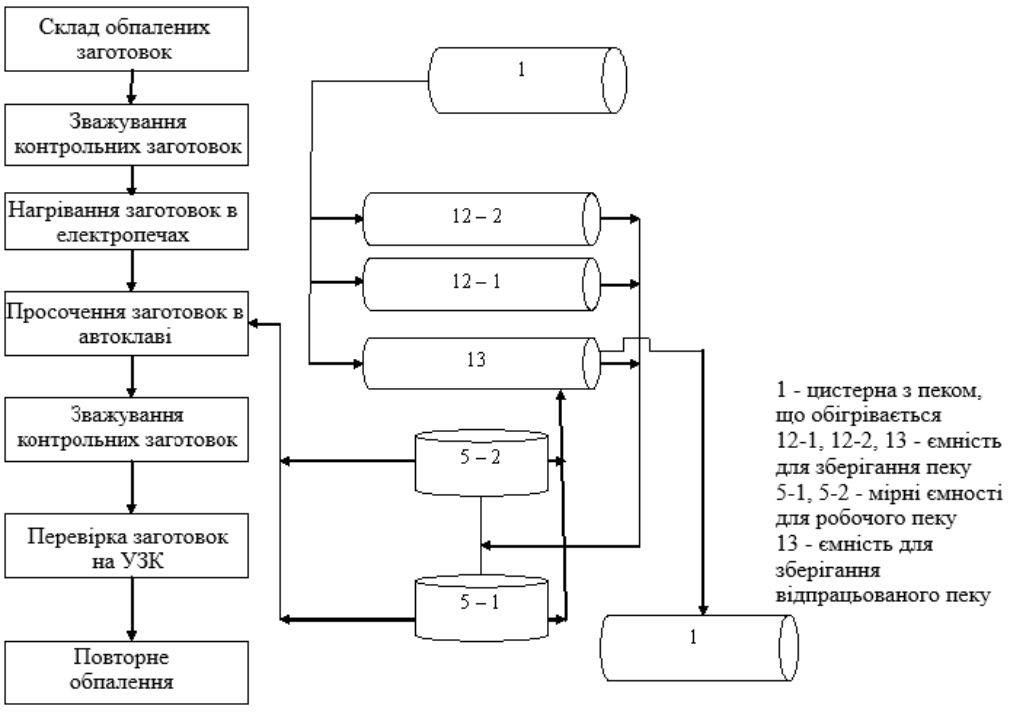


Рисунок 3.1 -Технологічна схема операції просочення

3.2 Підготовка заготовок до просочення

Перед початком операції просочення необхідно здійснити зважування та маркування контрольних заготовок (не менше двох одиниць від кожного садка, що завантажується в автоклав). Для маркування контрольних заготовок використовується кільце з дроту діаметром до 3 мм. Електродні заготовки діаметром 600 мм, а також блоки доменного призначення з перерізом 550×550 мм підлягають індивідуальному зважуванню у складі садка.

У випадку надходження обпалених заготовок до відділення просочення після тривалого зберігання на відкритому складі необхідно порівняти їх масу з масою заготовок відповідної довжини та діаметра згідно з таблицею ваг. Якщо маса контрольних заготовок перевищує нормативне значення більш ніж на п’ять кілограмів, слід провести повторне зважування після їх нагрівання у печі. Розрахунок приросту маси заготовок здійснюється на основі ваги попередньо просушених заготовок.

Заготовки завантажуються у спеціальні кошики відповідно до схем, наведених у таблиці 3.1, та згідно з інструкціями старшого майстра у змінному завданні, при цьому маркування здійснюється у напрямку руху ванни до автоклаву.

Допускається одночасне завантаження контейнерів із піском у печі нагріву разом із заготовками за умови дотримання таких вимог:

- висота контейнерів, що завантажуються в електропіч, не повинна перевищувати 400 мм;
- при садінні в електропіч не більше трьох кошиків із заготовками допускається завантаження не більше двох контейнерів із піском;
- рівень піску в контейнері має бути нижчим за верхню кромку контейнера щонайменше на 100 мм;
- між контейнером і заготовками необхідно забезпечити зазор не менше ніж 80 мм;

- слід дотримуватися температурних параметрів нагріву та часу витримки при температурі (400±25) ºС;
- загальний час вилучення контейнерів із піском та пересадки заготовок із печі нагріву в автоклав повинен відповідати вимогам технологічної інструкції.

Після виконання зазначених умов завантажені кошики з обпаленими заготовками подаються у піч для нагрівання.

Заготовки у кошику перекладаються ланцюговими прокладками. При завантаженні кошиків заготовками прямокутного перерізу між рядами та в кожному ряду між заготовками застосовуються жорсткі металеві прокладки – шаблони.

Таблиця 3.1 - Кількість заготовок, що завантажуються

Заготовки діаметром або перерізом, мм	Кількість заготовок, що завантажуються в один кошик, штук
1	*2*
80	200
100	150
125	100
175	60
200	36
225	34
275	22
300	22
325	18
350	15
400	12
450	8
500	6
555	6
600	6

Продовження таблиці 3.1

1	*2*
150×340	30
150×380	30
150×412	16
200×345	14
300×300	20
400×400	12
550×550	6

Нагріти обпалені заготовки в печі нагріву за режимом, наведеним у таблиці 3.2, залежно від розмірів заготовок, що нагріваються. Експлуатація печі при виході з ладу хоча б одного з трьох стельових вентиляторів – забороняється.

Таблиця 3.2 - Режим нагріву заготовок

Діаметр або переріз заготовок, мм	Температура газового середовища в печі нагрівання при витримці, ºС	Час витримки, не менше, годин
Ø (600-555), (550×550)	380±20	6
Ø (500-300), (400×400), (300×300), (150×340), (150×412)		4
Ø (275-80)		3

Під час нагрівання магнієвих блоків режим ведення процесу визначається відповідно до розміру найбільшої сторони блоку. Після завершення витримки заготовок у печі нагріву їх необхідно перевантажити з

кошиків для нагрівання («рудих» кошиків) у кошики для просочення («чорні» кошики).

Переміщені нагріті заготовки у кошиках для просочення встановлюють у ванну автоклава, орієнтуючи маркування у напрямку руху ванни. Після подачі ванни в автоклав необхідно закрити його кришки.

Температура внутрішніх стінок автоклава повинна становити (190±30) ºС. Температура газового середовища в автоклаві має бути вищою за 215 ºС. Температура верхнього ряду заготовок у ванні перед завантаженням в автоклав повинна знаходитися в межах (230±10) ºС. Час перевантаження (пересадки) нагрітих заготовок із печі нагріву в автоклав не нормується.

У випадку, якщо температура верхнього ряду заготовок у ванні автоклава є нижчою за 220 ºС, заготовки направляються на повторне нагрівання з витримкою при температурі (380±20) ºС протягом не менше трьох годин.

Допускається завантаження кошиків у піч нагріву та автоклав із заготовками різного перерізу або діаметра, при цьому режим ведення процесу визначається з розрахунку найбільшого перерізу чи діаметра заготовок, що знаходяться у садку.

3.3 Підготовка пеку

Пек у відділення просочення надходить у залізничних цистернах, обладнаних системою обігріву. Необхідно провести відбір проби пеку з цистерни для визначення показників його якості та перевірки відповідності вимогам ТУ У 24.1-25601255-001-2004 і умовам контракту на поставку.

У випадку, якщо показники якості пеку відповідають нормативним вимогам, його слід злити у ємності (12-1, 12-2 або 13), призначені для зберігання. Далі пек подається у робочу (мірну) ємність (5-1 або 5-2) із ємності для зберігання або безпосередньо із залізничної цистерни.

Поповнення пеку у робочу (мірну) ємність (5-1 або 5-2) здійснюється за такими правилами:

- при роботі на кам’яновугільному або смоляному печі: щодобово з ємності для зберігання пеку або з робочої ємності до моменту вичавлювання пеку з ванни АК, у кількості, що дорівнює добовим витратам;
- при роботі на смоляному печі через цистерну: щодобово безпосередньо з залізничної цистерни у кількості, що відповідає витраті пеку за минулу добу. Якщо залишок пеку в цистерні перевищує середньодобову витрату, але є меншим за обсяг, необхідний на дві доби, допускається проведення однієї або двох додаткових кампаній просочення без поповнення свіжим пеком, з метою перекачування всього залишку пеку з цистерни.

Робоча температура пеку у робочій (мірній) ємності повинна становити:

- при роботі на кам’яновугільному печі – (190±10) ºС;
- при роботі на смоляному печі – (190–200) ºС.

Необхідно здійснити контроль якості пеку у робочій (мірній) ємності. Пек повинен відповідати вимогам, наведеним у таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 - Вимоги до пеку

Найменування параметра	Значення показника	
	Кам'яновугільний пек	Смоляний пек
Температура розм'якшення, не більше, ºС	73	Факультативно
В'язкість умовна, не більше секунд	70	факультативно

Кам'яновугільний пік, що не задовольняє вимогам, викладеним у таблиці 2.3, за будь-яким із показників після першого апробування, у виробництво не брати до отримання результатів повторного апробування. Пек, що не задовольняє вимогам, викладеним у таблиці 3 після повторного апробування,

в роботу не брати до прийняття рішення директором з технології та якості подальшого його використання.

Після зливу некондиційного пеку, робочу (мірну) ємність слід заповнити свіжим пеком із ємності (12-1 або 12-2).

У міру накопичення некондиційного пеку в ємності 13, провести відбір проби пеку для визначення температури розм'якшення, після чого перекачати його в залізничну цистерну, що обігрівається.

Після звільнення ємності 13 від некондиційного пеку, а також при переході з кам'яновугільного пеку на смоляний і навпаки, чищення ємності 13 не проводиться.

3.4 Просочення заготовок пеком

Після закриття кришок автоклава створити в автоклаві вакуум до залишкового тиску не більше 5,32 кПа і витримати протягом не менше 30 хвилин. Для магнієвих блоків та ніпельних заготовок всіх типорозмірів - витримка протягом не менше 60 хв.

Здійснити розрахунок необхідної кількості пеку для заповнення просочувальної ванни в залежності від схеми завантаження за формулою:

$$H = \frac{V_B(V_З + V_k)}{12{,}56} \qquad (2.16)$$

де Н - висота стовпа пеку в робочій (мірній) ємності, м;

$V_В$ – обсяг просочуваної ванни (30 м^3), м^3;

$V_з$ – обсяг завантажених у ванну заготовок, м^3;

$V_К$ - обсяг кошиків, м^3;

12,56 – площа перерізу робочої (мірної) ємності, м^2.

Заповнити просочувальну ванну підготовленим пеком із робочої (мірної) ємності. Заповнення проводити порціями за схемою:

- перша порція - 50% від загальної кількості пеку, що заливається у ванну;
- друга порція - 30% від загальної кількості пеку, що заливається у ванну;
- третя порція - 20% від загальної кількості пеку, що заливається у ванну.

Інтервал часу між заливкою кожної порції пеку – 15 хвилин.

Після закінчення витримки, знизити тиск в автоклаві до (0,4-0,3) МПа (4-3) атм. і зробити витіснення пеку з просочувальної ванни в робочу (мірну) ємність. Витіснення пеку проводити в три прийоми з інтервалом 15 хвилин між кожним прийомом. Після витіснення пеку з ванни зробити витіснення пека з порожнини автоклава за допомогою нижньої системи зливу при необхідності.

3.5 Вивантаження просочених заготовок

1. Відкрийте обидві кришки автоклаву та провітрюйте автоклав протягом не менше однієї години.

2. Повністю відкрити кришки автоклава і викотити ванну з просоченими заготовками в камеру охолодження.

3. Провести охолодження заготовок у камері технічною водою протягом трьох годин.

4. Після охолодження заготовок викотіть ванну з камери охолодження.

5. Вивантажити корзини з просоченими заготовками з ванни електромостовим краном за допомогою канатного стропа 5 СК-5,0/Т-5,0/5000 креслення 1183.5 або 5 СК-10,0/Т-10,0/5000 креслення 1183.5

6. Видалити залишки води з ванни шляхом підйому однієї її сторони на висоту не більше ніж на 600 мм над рівнем рейкової колії за допомогою електромостового крана та канатного стропа 5 СК-5,0/Т-5,0/5000 креслення 1183.5 або 5 СК-10,3/Т. траверси креслення 1050.14.

7. Вивантажити просочені заготовки з корзин за допомогою електромостового крана та канатного стропа 5 СК-5,0/Т-5,0/5000 креслення 1183.5 або 5 СК-10,0/Т-10,0/5000 креслення 1183.5 на спеціально обладнані стелажі.

8. Нанести на торцях заготовок, маркування у вигляді точок або смуг, що позначають кількість просочення. Нанесення маркування на просочених заготовках проводиться в обсязі, порядку та відповідності до вимог чинних стандартів підприємства.

3.6 Контроль просочених заготовок

1. Зважити помічені до просочення контрольні заготовки, для заготовок діаметром 600 мм та заготовок перетином (550×550) мм зважування проводиться в обсязі 100%. Визначити приріст за формулою:

$$П = \frac{Р_П - Р_О}{Р_О} \cdot 100, \qquad (2.17)$$

де $П$ - приріст, %;

$Р_П$ - маса заготовок після чергового просочення, кг;

$Р_О$ - маса заготовок до чергового просочення, кг.

Приріст має бути:

-після першого просочення - не менше 12%;

- після другого просочення - не менше 6%;

- після третього просочення - не менше 3%;

- приріст заготовок перетином (550×550) мм - не менше 10 %.

2. Провести контроль ступеня просочення заготовок ультразвуковим методом за допомогою приладу КК-14П перпендикулярно осі пресування за схемою: для заготовок діаметром 600 мм та доменних блоків перетином

(550×550) мм - об'ємом 100 %; заготовок інших діаметрів і перерізів - обсягом 10 % від садки. Перевіряйте лише заготовки, завантажені у верхні ряди кошиків.

3. Час проходження ультразвуку перпендикулярно до осі пресування для заготовок повинен відповідати вимогам, наведеним у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Час проходження ультразвуку.

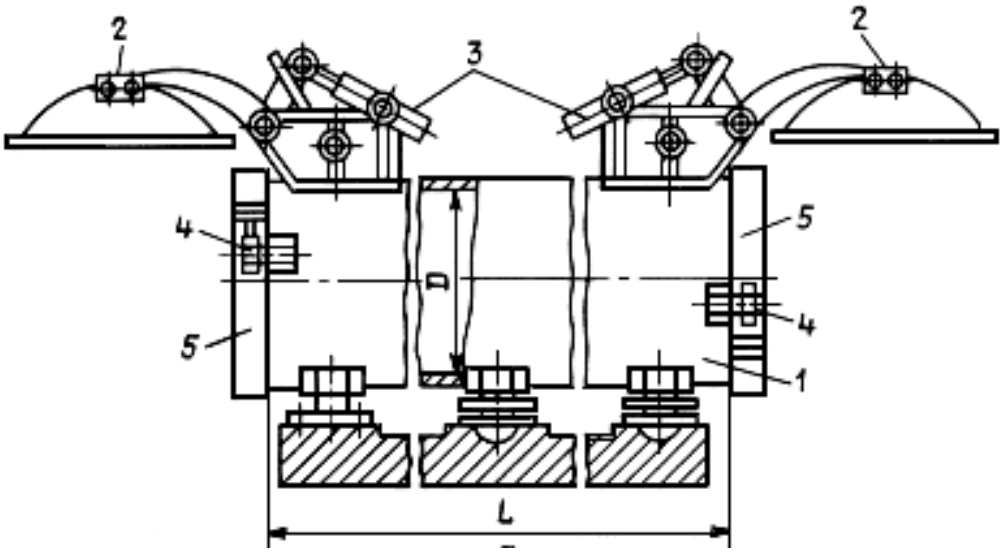
Заготовки діаметром та перетином, мм	Час проходження ультразвуку, не більше, мкс	Заготовки діаметром та перетином, мм	Час проходження ультразвуку, не більше, мкс
80	35	400	150
100	40	450	170
125	50	500	190
150	60	555	210
175	70	600	230
225	90	(300×300)	115
250	100	(400×400)	150
275	105	(550×550)	210
300	115	(150×340)	135
325	125	(150×380)	145
350	135	(150×412)	155

4. При отриманні показань часу проходження ультразвуку вище встановленого рівня, передбаченого в таблиці 2.4, перевірити 100 % заготовок у садку.

3.7 Пристрій та умови роботи автоклаву

Автоклав являє собою горизонтальну посудину (рисунок 3.2) діаметром 2000, 2600 або 3600 мм та довжиною до 40000 мм, яка обладнана однією або

двома швидкознімними кришками. Завантаження оброблюваних матеріалів у автоклав здійснюється за допомогою вагонеток, для чого він оснащений рейковим шляхом. У прохідних автоклавах, що мають дві швидкознімні кришки, процес завантаження проводиться з одного боку, тоді як вивантаження матеріалів здійснюється з протилежного боку.



1 - корпус автоклаву; 2 – кришка; 3 - гідропривід відкривання - закривання кришки; 4 - гідропривод повороту байонетного кільця; 5 - байонетне кільце.

Рисунок 3.2 - Горизонтальний прохідний автоклав

Робота автоклава здійснюється у циклічному режимі; тривалість кожного циклу визначається видом матеріалів, що підлягають обробці, а також параметрами застосовуваної пари. Відомо, що підвищення тиску насиченої пари призводить до скорочення часу автоклавної обробки матеріалів, унаслідок чого зменшується тривалість циклу та підвищується продуктивність праці.

Циклічний характер функціонування автоклава зумовлений періодично змінним навантаженням на метал корпусу та кришок. Це навантаження визначається дією внутрішнього тиску, масою оброблюваних матеріалів і

температурними напругами, що виникають через нерівномірний розподіл температури по поперечному перерізу корпусу.

Напруги у стінках автоклава діють за нормальної температури в межах 170–200 °С (залежно від робочого тиску), яка також змінюється циклічно. Величина сумарних напруг зростає у місцях їх концентрації: по контуру приварювання опорного куточка, у зоні переходу від циліндричної обичайки до фланця, у місцях неплавних переходів від корпусу до посилення зварного шва, у випадках глибоких непроварів та підрізів. Значне зростання напруги спостерігається при затисканні опор, у разі прогину корпусу через просідання фундаментних опор, а також при збільшенні різниці температур понад 45 °С між верхньою та нижньою утворюючими корпусу автоклава.

Таким чином, оболонка автоклава може працювати в умовах напруг, що значно перевищують розрахункові, а за збігу несприятливих обставин навіть перевищують межу плинності в окремих точках. Це підтверджується даними тензометричних досліджень та аналізом причин виникнення пластичних деформацій і порушення міцності оболонок.

Дослідження показали, що напруги у стінках автоклава від ваги оброблюваних матеріалів можна порівняти з напругами від внутрішнього тиску. Напруги, що виникають через нерівномірність температурного поля, визначаються різницею температури по товщині стінки автоклава, яка залежить від швидкості прогрівання чи охолодження під час запуску або зупинки, а також від різниці та закону розподілу температур між окремими його частинами. Визначальне значення має перепад температур між верхньою та нижньою утворюючими корпусу, хоча не слід ігнорувати можливу різницю температур між іншими елементами, наприклад між рейками та корпусом.

Виконання рейкового шляху шляхом приварювання його до підрейкових опор у ряді випадків стало причиною утворення тріщин у зварних з’єднаннях опор із корпусом автоклава. Це відбувалося через підвищені напруги, викликані різницею температур між корпусом і рейками. Виникнення таких напруг пояснюється наступним: під дією температури, за відсутності

жорсткого зв’язку між окремими елементами, їх довжина змінюється відповідно до закону лінійного розширення. У випадку різниці температур між зовнішньою та внутрішньою поверхнями стінки або між верхньою та нижньою утворюючими корпусу найбільш нагріті шари прагнуть подовжитися сильніше, ніж менш нагріті, які цьому перешкоджають. У результаті елементи з вищою температурою зазнають напруг стиснення, тоді як у більш холодних елементах виникають напруги розтягування.

Величина цих напруг залежить від різниці температур деталі і в пружній області може бути визначена за формулою:

$$\sigma_t = \pm \frac{\alpha \cdot E \cdot \Delta t}{1 - \mu}, \qquad (2.18)$$

де α - коефіцієнт лінійного розширення, 1/°С;

E - модуль пружності, Па;

Δt - градієнт температури, °С/10 см;

μ - коефіцієнт Пуассона, мм.

Наведений вираз для сталі 15К, з якої виготовляють автоклави, в діапазоні температур 20-200 °С набуде вигляду (μ = 0,27, Е = 2,1·10^5 МПа при 20 °С, Е = 1,99·10^5 МПа при 200 °С, α = 12,6·10^6 при 20-200 °С):

$$\sigma_t = \pm(3{,}6 \div 3{,}4)\Delta t, \text{ МПа.}$$

Ось перефразований варіант тексту без скорочення кількості слів, із збереженням усіх технічних деталей та нормативних вимог:

Підставивши значення градієнта температури (перепаду температур), можна оцінити вплив температурної нерівномірності на загальний напружений стан корпусу автоклава. При цьому слід враховувати, що напруги

в металі, які виникають через нерівномірність температурного поля, не беруться до уваги при визначенні міцності автоклава.

Зменшення температурного перепаду може бути досягнуте завдяки своєчасному очищенню автоклава від забруднень, забезпеченню безперервного відведення конденсату та підтриманню теплової ізоляції у справному стані. Наявність перепаду температур між верхньою та нижньою частинами корпусу призводить до неоднакових лінійних подовжень і згину корпусу у напрямку більш нагрітої поверхні. Циклічне повторення згинальних деформацій спричиняє утворення тріщин втоми.

Особливістю експлуатації автоклавів є те, що пара, яка подається для пропарювання матеріалів, при конденсації розчиняє солі, що містяться у сирці. Хімічний аналіз автоклавного конденсату свідчить про його лужний характер, при цьому значення pH коливається в межах 9÷12. У складі конденсату виявлені аніони OH^-, Cl^-, SiO_3^{2-}, NO_3^-, SO_4^{2-} та інші, що зумовлює перебіг процесів електрохімічної корозії у слабкому розчині лугу при високій температурі. Електричний струм виникає між анодними та катодними ділянками: анодом виступає стінка автоклава, а катодами – хімічно менш активні включення. Різниця потенціалів виникає при контакті неоднорідних металів або між різними структурними складовими одного й того ж металу. Це підтверджує, що корозійні пошкодження металу автоклавів є типовим експлуатаційним дефектом.

Лужний характер конденсату також спричиняє розтріскування металу по межах зерен. Якщо в зоні скупчення конденсату є локальні дефекти (підрізи, надмірні посилення у зварних швах, подряпини від тросів тощо), які виступають концентраторами напруг, а також існують підвищені напруги в корпусі автоклава від діючих навантажень, у лужному середовищі виникає міжкристалічна корозія (каустична крихкість).

При оглядах автоклавів, у яких обробляються вироби на основі в’яжучих речовин та піску, що містять стимулятори корозії (наприклад, хлор або сульфат чи їх поєднання), навіть у невеликих кількостях у металі виявляються

виразки та плями роз'їдання. Хлор-іони та сульфати, на відміну від лугів, утворюють на поверхні глибокі виразки або плоскодонні каверни (після видалення чорних продуктів корозії). Розчини, що містять хлор-іони, значно знижують втомну міцність сталей, причому ефект посилюється зі збільшенням концентрації хлор-іонів. Хлориди викликають піттингову корозію у вигляді окремих глибоких виразок, щільність яких поступово зростає. Наявність у металі розтягувальних напруг призводить до перетворення округлого піттингу на корозійну тріщину, оскільки піттинг виступає концентратором напруги.

Сульфат-іони мають протилежний ефект – вони підвищують стійкість металу до корозійного розтріскування. Як стимулятори корозійного процесу сульфід- та сульфат-іони практично повністю усувають анодну поляризованість сталі та полегшують катодний процес. На автоклавах одного із заводів у присутності сульфат-іонів поверхня металу в міжрейковій частині була вкрита суцільними плоскодонними кавернами глибиною до 5–7 мм, що нагадувало розчинення сталі у кислоті. Проте технічна діагностика не виявила тріщин у міжрейковій зоні. Якщо хлорні виразки поширюються переважно вглиб металу, то ураження від сульфатів розповсюджуються по площі. Присутність сульфат-іонів пригнічує дію хлору: якщо співвідношення іонів SO_4^{2-} до Cl^- перевищує 5, тріщини не утворюються.

Відповідно до «Правил улаштування та безпечної експлуатації судин, що працюють під тиском» [6], автоклави повинні бути оснащені манометрами, запобіжними клапанами та сигнально-блокувальними пристроями, які виключають можливість подачі тиску при неповному закритті кришки та відкривання її за наявності тиску всередині.

З огляду на аварії, що мали місце при експлуатації автоклавів, та на основі аналізу їх причин і рекомендацій науково-дослідних інститутів, автоклави, що перебувають в експлуатації, додатково до регламентованих правил оснащуються такими приладами та пристроями:

1) замками з ключем-маркою;

2) приладами для контролю температурного режиму, включаючи контроль перепаду температур між верхньою та нижньою частинами корпусу;

3) реперами для контролю теплових переміщень та протиугінними пристроями роликів рухомих опор;

4) системами безперервного відведення конденсату;

5) катодним захистом (лише для автоклавів, що застосовуються у виробництві будівельних матеріалів).

Перелічені пристрої повинні бути виготовлені відповідно до технічних рішень заводу-виробника або за погодженими проектними рішеннями. Оснащення катодним захистом застосовується не для всіх автоклавів. Критерієм є корозійність конденсату, що визначається наявністю розчинених речовин, які вимиваються з матеріалів. Якщо питомий опір автоклавного конденсату менший за 100 Ом·м, автоклав підлягає оснащенню катодним захистом. Результати вимірів питомого опору конденсату повинні зберігатися разом із паспортами автоклавів. Якщо катодний захист не встановлюється, необхідно періодично проводити виміри питомого опору конденсату, періодичність яких визначає головний інженер підприємства залежно від стабільності складу матеріалів та технологічного процесу.

При експлуатації автоклавів підприємства повинні дотримуватися таких вимог:

1. Відповідальність за дотримання системи ключ-марка у змінах покладається на інженерно-технічних працівників (начальника зміни, майстра);

2. Проводити перевірки справності блокувальних пристроїв, дистанційного керування, сигналізації, систем безперервного відведення конденсату, дотримання персоналом положень системи ключ-марка, стану рухомих опор, виконання рекомендацій заводу-виробника щодо температурного режиму, а також справності катодного захисту. Періодичність перевірок визначає головний інженер підприємства, але вона не повинна перевищувати десяти днів;

3. У технологічному процесі обробки матеріалів передбачати час для своєчасного очищення внутрішніх поверхонь автоклава від забруднень;

4. Інструкцію щодо режиму роботи та безпечного обслуговування автоклавів необхідно розробляти з урахуванням специфіки місцевих умов їх експлуатації, базуючись на типовій конструкції [10]. У такій інструкції, зокрема, повинні бути відображені дії персоналу, спрямовані на підтримання безпечного температурного режиму, забезпечення свободи теплових переміщень під час запуску та зупинки автоклавів, контроль за відсутністю затискань рухомих опор, а також організація безперервного відведення конденсату.

Атестацію персоналу, який здійснює обслуговування автоклавів, слід проводити виключно у комісіях при професійно-технічних училищах або у навчальних організаціях та пунктах підприємств. У роботі таких комісій обов’язковою є участь інспектора котлонагляду.

Щоквартально необхідно проводити детальне обстеження умов безпечної експлуатації автоклавів комісіями підприємств із складанням відповідного акта, який затверджується керівництвом підприємства. Один раз на рік таке обстеження має здійснюватися за участю представника вищої організації.

У процесі експлуатації автоклави повинні проходити технічне діагностування з метою визначення можливості їх подальшої роботи. Зазначене діагностування слід здійснювати відповідно до «Положення про систему технічного діагностування автоклавів» [11].

3.8 Визначення часу просочення

Тривалість процесу просочення t, розраховуємо за формулою:

$$t = \frac{\mu \cdot L^2 \cdot \Pi_o}{(P_{зов} + P_{кап})} \cdot 0{,}5(1-\alpha)(1+6\alpha), \quad (2.19)$$

де t - час просочення, с;

μ - в'язкість пеку, Па·с;

L - глибина просочення, (15-30) мм;

Π_o - пористість матеріалу, (28-30) %;

α - показник вакуумування;

$P_{зов}$ - зовнішній тиск, Па;

$P_{кап}$ - капілярний тиск, Па.

Показник вакуумування визначається рівнянням:

$$\alpha = \frac{P_o}{P_{зов} + P_{кап}} \quad (2.20)$$

де $P_{зов}$ - зовнішній тиск, Па;

$P_{кап}$ - капілярний тиск, Па.

P_o - залишковий тиск, Па.

Капілярний тиск розраховуємо за формулою:

$$P_{кап} = \frac{2\sigma}{(r/\cos\theta)}, \quad (2.21)$$

де σ – поверхневий натяг, Н/м;

r - радіус капіляра, $1 \cdot 10^{-3}$ м;

θ – крайовий кут змочування, град.

Таблиця 3.5 - Вихідні дані

μ - в'язкість імпрегнату, Па·с	σ - поверхневий натяг, Н/м	θ – крайовий кут змочування, град	Т – температура просочення, °С
180	0,07	50	90
90	0,05	40	130
60	0,03	30	150
45	0,01	20	165

Для визначення оптимального часу просочення розроблено математичну модель процесу просочення обпалених заготовок пеком з метою забезпечення високої щільності, малої газопроникності та високих фізико-механічних характеристик графітових обпалених заготовок.

За отриманими даними побудовано графіки залежності часу просочення, в'язкості пеку та поверхневий натяг від температури просочення.

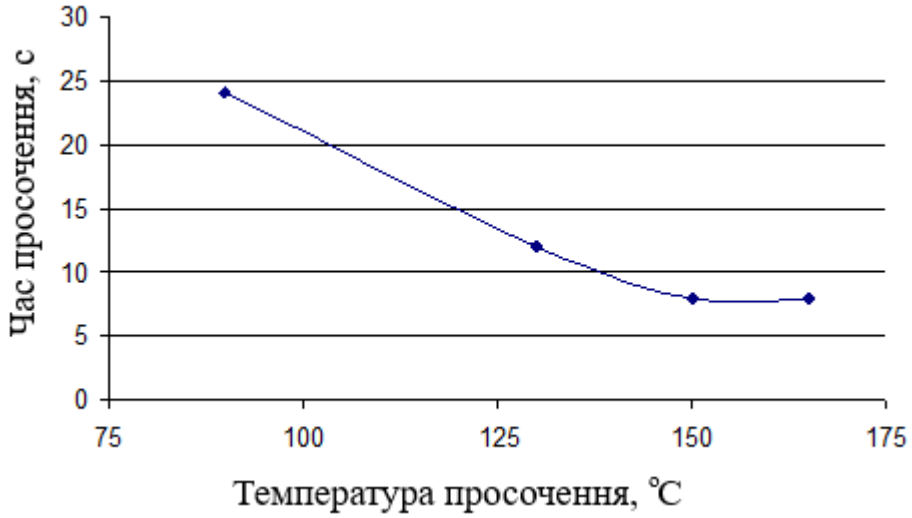


Рисунок 3.3 - Зміна часу просочення від температури просочення

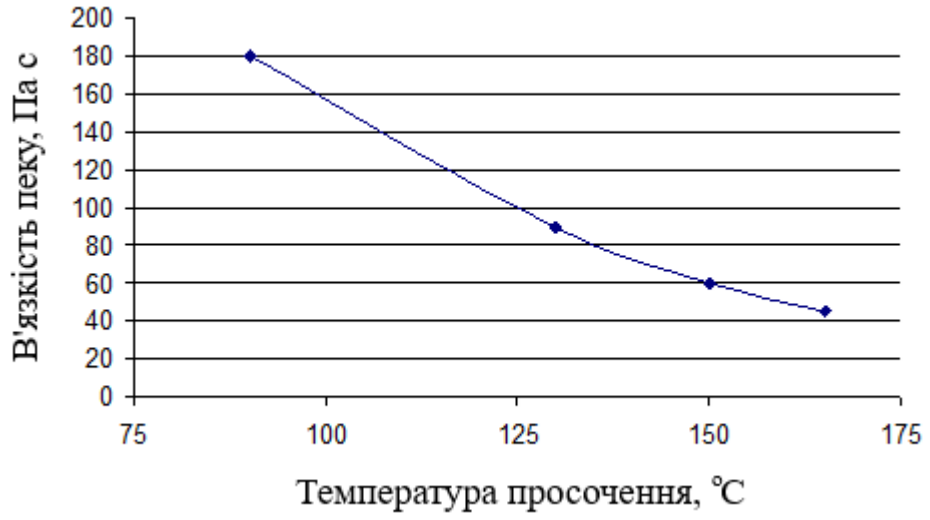


Рисунок 3.4 - Зміна в'язкості пеку від температури просочення

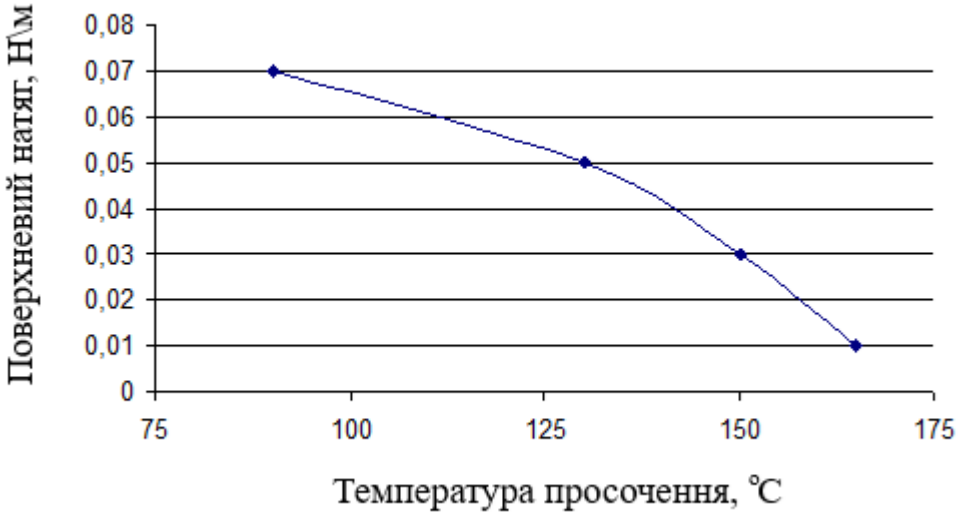


Рисунок 3.5 - Зміна поверхневого натягу від температури просочення

З графіка 3.2 видно, що оптимальний температура просочення – 150 °С.

Висновки до розділу 3

Експериментальні дані показали, що зі збільшення температури просочення обпалених заготовок пеком час просочення, в'язкість пеку та поверхневе натяг зменшуються. Оптимальна температура просочення дорівнює 150 ^{o}C.

4 ОРГАНІЗАЦІЯ ТА ОЦІНКА ВИТРАТИ НА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

4.1 Організація виконання науково-дослідної роботи

4.1.1 Планування етапів науково-дослідної роботи

Планування науково-дослідної роботи (НДР) включає визначення складу та послідовності виконання етапів та робіт з них, їх трудомісткості, тривалості та календарних термінів виконання.

У проведенні дослідження процесу просочення обпалених заготовок розплавом пеку, за допомогою якого можна підвищити фізико-хімічні властивості електродної продукції, можна виділити такі етапи, наведені в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 - Етапи НДР з дослідження процесу просочення обпалених заготовок розплавом пеку

Номер етапу	Етап НДР	Зміст етапу
1	2	3
1	Літературний огляд та постановка задачі	1.1 Видача завдання. 1.2 Збір, вивчення, аналіз інформації з вітчизняних та зарубіжних джерел. 1.3 Погодження та затвердження мети та завдання дослідження. 1.4 Виявлення можливих напрямів дослідження. 1.5 Затвердження програми дослідження. 1.6 Вибір складу виконавців.

Продовження таблиці – 4.1

1	2	3
2	Теоретичні дослідження	2.1 Огляд існуючих методів просочення. 2.2 Дослідження роботи автоклава для просочення обпалених заготовок. 2.3 Розробка методики дослідження.
3	Експериментальні дослідження	3.1 Проведення розрахунків щодо вдосконалення процесу просочення. 3.2 Зіставлення результатів експерименту з теоретичними дослідженнями.
4	Узагальнення та оцінка результатів дослідження	4.1 Аналіз та обробка отриманих даних проведеного дослідження 4.2 Техніко-економічна оцінка отриманих результатів 4.3 Розробка пропозицій та рекомендацій щодо подальших досліджень. 4.4 Оформлення звіту досліджень.
5	Завершальний	5.1 Приймання науково-дослідної роботи 5.2 Захист науково-дослідної роботи

4.1.2 Визначення трудомісткості виконання НДР

Для визначення трудомісткості запланованих робіт найчастіше застосовується метод імовірнісних оцінок. Його суть полягає в тому, що безпосередній виконавець робіт оцінює максимальну T_{max} та мінімальну T_{min} трудомісткість роботи. На основі цих оцінок визначається очікувана трудомісткість $T_{оч}$ і (чол-днів) робіт за формулою:

$$T_{\text{оч}} = \frac{3T_{\min} + 2T_{\max}}{5} \qquad (4.1)$$

Визначаємо трудомісткість першого етапу:

$$T_{\text{оч1}} = \frac{3 \cdot 6 + 2 \cdot 10}{5} = 8 \text{ чол.} - \text{днів}$$

Визначаємо трудомісткість другого етапу:

$$T_{\text{оч2}} = \frac{3 \cdot 5 + 2 \cdot 9}{5} = 7 \text{ чол.} - \text{днів}$$

Визначаємо трудомісткість третього етапу:

$$T_{\text{оч3}} = \frac{3 \cdot 22 + 2 \cdot 29}{5} = 25 \text{ чол.} - \text{днів}$$

Визначаємо трудомісткість четвертого етапу:

$$T_{\text{оч4}} = \frac{3 \cdot 8 + 2 \cdot 11}{5} = 9 \text{ чол.} - \text{днів}$$

Визначаємо трудомісткість п'ятого етапу:

$$T_{\text{оч5}} = \frac{3 \cdot 5 + 2 \cdot 7}{5} = 6 \text{ чол.} - \text{днів}$$

4.1.3 Визначення числа виконавців НДР

У таблиці 4.2 наведено кількість виконавців необхідних виконання НДР.

Таблиця 4.2 - Кількість виконавців НДР

Номер етапу	Виконавець НДР
1	інженер
2	провідний інженер, інженер
3	провідний інженер, інженер, лаборант-технолог, оператор V розряду
4	провідний інженер, інженер
5	провідний інженер, інженер

P_1 = 1 тривалість першого етапу;

P_2 = 2 тривалість другого етапу;

P_3 = 4 тривалість третього етапу;

P_4 = 2 тривалість четвертого етапу;

P_5 = 2 тривалість п'ятого етапу.

4.1.4 Розрахунок тривалості етапів НДР

Тривалість етапів дослідження tОЖі розраховується за формулою:

$$t_{\text{очі}} = \frac{T_{\text{ожі}}}{\text{Р}_\text{і} \cdot \text{Квн}_\text{і}}, \quad (4.2)$$

де $t_{очі}$- очікувана трудомісткість виконання цієї роботи, чол.-днів;

P_i - кількість виконавців, чол;

$K_{внi}$ - коефіцієнт виконання норми, $K_{вн}$ = 0,9...1

Тривалість 1 етапу:

$$t_{\text{оч1}} = \frac{8}{1 \cdot 0{,}97} = 8{,}24 \approx 8 \text{ дн.}$$

Тривалість 2 етапи:

$$t_{\text{оч2}} = \frac{7}{2 \cdot 0{,}97} = 3{,}6 \approx 4 \text{ дн.}$$

Тривалість 3 етапи:

$$t_{\text{оч3}} = \frac{25}{4 \cdot 0{,}97} = 6{,}44 \approx 6 \text{ дн.}$$

Тривалість 4 етапи:

$$t_{\text{оч4}} = \frac{9}{2 \cdot 0{,}97} = 4{,}63 \approx 5 \text{ дн.}$$

Тривалість 5 етапу:

$$t_{\text{оч5}} = \frac{6}{2 \cdot 0{,}97} = 3{,}09 \approx 3 \text{ дн.}$$

4.1.5 Побудова стрічкового графіка проведення науково-дослідної роботи

При невеликій кількості робіт за етапами та виконавцями, основним документом планування виконання НДР є стрічковий графік.

Відрізком горизонтальної прямої є тривалість етапу роботи від першого до останнього дня роботи. За розрахованими даними будуємо стрічковий графік, наведений у таблиці 4.3.

Загальна тривалість робіт становила 26 днів.

4.2 Розрахунок кошторису витрат на проведення дослідження процесу просочення обпалених заготовок розплавом пеку

Кошторисну калькуляцію складають на весь обсяг робіт на тему. Для визначення витрат на проведення дослідження необхідно розрахувати:

- витрати основні матеріали;
- витрати на заробітну плату;
- витрати на амортизацію використаного обладнання;
- витрати на електроенергію;
- витрати на газ;

- витрати на пар;
- витрати на воду технічну.

4.2.1 Розрахунок витрат на основні матеріали

До цієї статті включаються всі витрати на придбання матеріалів, покупних виробів та напівфабрикатів, необхідних для безпосереднього виконання роботи на тему з урахуванням транспортно-заготівельних витрат.

Транспортно-заготівельні витрати становлять 2% від суми основних матеріалів та розраховуються за формулою:

$$S_{\text{ТР.З}} = \frac{\sum S_M \cdot 2\%}{100\%} \tag{4.3}$$

де S_M - витрати на основні матеріали.

Таблиця 4.3 - Стрічковий графік проведення науково-дослідної роботи

Етапи	Трудомісткість, чол.-днів	Кількість виконавців, чол.	Тривалість етапів, днів	Виконання робіт з робочих днів																							
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
1	8	1	8																								
2	7	2	4																								
3	25	4	6																								
4	9	2	5																								
5	6	2	3																								

Витрати основні матеріали під час виконання НДР показані у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 - Розрахунок вартості матеріалів з науково-дослідної роботи

Найменування матеріалів	Одиниця виміру	Кількість	Ціна на одиницю, грн.	Усього витрат, грн.
Пік просочувальний	т	0,1355	5395,00	731,02
Напівфабрикати	шт	1	9587,58	9587,58
Разом				10318,60

4.2.2 Розрахунок витрат на амортизацію обладнання

Витрати на амортизацію використаного під час досліджень обладнання визначаються за формулою:

$$S_{\text{ам}} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\alpha_{\text{ам}_i}}{100} \cdot K_i \frac{T_{\text{І}}}{T_{\text{Г}}} \quad (4.4)$$

де $\alpha_{\text{амі}}/100$ - норма амортизаційних відрахувань для цього виду обладнання або приладу;

Ki - вартість обладнання або приладу і-го виду, грн.;

$T_{\text{І}}$ - тривалість використання даного і-го виду обладнання чи приладу у дослідницькій роботі, год;

$T_{\text{Г}}$ - можливе число годин використання устаткування чи приладів протягом року.

При однозмінній роботі $T_{\text{Г}}$ приймається 2000 годин.

Розрахунок витрат на амортизацію обладнання та приладів наведено у таблиці 4.5.

Таблиця 4.5 – Витрати на амортизацію обладнання

Найменування обладнання	Кількість одиниць	Ціна на одиницю, грн.	Норма амортизації, %	Тривалість використання, год	$S_{ам}$, грн.
Пекти нагріву	1	1450	15	100	6,12
Автоклав	1	3500	15	8	10,70
Топка газова	1	870	15	100	10,00
Компресор	1	4700	15	8	10,13
Усього					36,95

4.2.3 Розрахунок витрат за електроенергію

Вартість електроенергії витраченої для проведення дослідження визначають за формулою:

$$S_{\text{е}} = \sum_{i=1}^{N} T_{\text{вик}} \cdot N_{\text{поті}} \cdot T_{\text{викі}} \cdot m_i \qquad (4.5)$$

де S_e- тариф за кожну споживану ткВт·год, грн;

$N_{поті}$ - середня споживана потужність і-го виду обладнання, кВт;

$T_{викі}$ - час використання і-го виду обладнання чи приладу, година/цикл;

m_i - кількість обладнання і-го виду, шт.

Тариф за 1 ткВт·год електроенергії з урахуванням ПДВ складає 499,36 грн.

Розрахунок витрат за електроенергію наведено у таблиці 4.6.

Таблиця 4.6 - Витрати електроенергію

Найменування обладнання	Кількість одиниць	Потужність, кВт	Число годин використання, година	Тариф за 1ткВт*год, грн.	Усього витрат, грн.
Компресор	1	0,15	100	499,36	49,94
Автоклав	1	3,74	8	499,36	82,89
Разом					132,83

4.2.4 Розрахунок витрат за газ

Вартість газу витраченого для проведення дослідження визначають за формулою:

$$S_{\text{е}} = \sum_{i=1}^{N} T_{\text{вик}} \cdot N_{\text{поті}} \cdot T_{\text{викі}} \cdot m_i \qquad (4.5)$$

де S_e- тариф за кожну споживану ткВт·год, грн;

$N_{поті}$ - середня споживана потужність і-го виду обладнання, кВт;

$T_{викі}$ - час використання і-го виду обладнання чи приладу, година/цикл;

m_i - кількість обладнання і-го виду, шт.

Тариф за 1 тис. м^3 газу з врахуванням ПДВ становить 1851,44 грн.

Розрахунок витрат за газ наведено у таблиці 4.7.

Таблиця 4.7 - Витрати на газ

Найменування обладнання	Кількість одиниць	Число годин використання, година	Тариф за 1 тис. м3, грн.	Усього витрат, грн.
Топка газова	1	100	1851,44	296,23
Разом			296,23	

4.2.5 Розрахунок витрат на пару

Вартість пари яка використовується на проведення дослідження визначається за формулою:

$$S_{\text{е}} = \sum_{i=1}^{N} T_{\text{вик}} \cdot N_{\text{поті}} \cdot T_{\text{викі}} \cdot m_i \qquad (4.5)$$

де S_e- тариф за кожну споживану ткВт·год, грн;

$N_{поті}$ - середня споживана потужність і-го виду обладнання, кВт;

$T_{викі}$ - час використання і-го виду обладнання чи приладу, година/цикл;

m_i - кількість обладнання і-го виду, шт.

Тариф за 1 Гкал пари з урахуванням ПДВ складає 295,54 грн. Розрахунок витрат за пар наведено у таблиці 4.8.

Таблиця 4.8 - Витрати на пару

Найменування обладнання	Кількість одиниць	Число годин використання, година	Тариф за 1 Гкал, грн.	Усього витрат, грн.
Автоклав	1	100	295,54	72,41
Разом				72,41

4.2.6 Розрахунок витрат за воду технічну

Вартість технічної води витраченої на проведення дослідження визначають за формулою:

$$S_{\text{е}} = \sum_{i=1}^{N} T_{\text{вик}} \cdot N_{\text{поті}} \cdot T_{\text{викі}} \cdot m_i \qquad (4.5)$$

де S_e- тариф за кожну споживану ткВт·год, грн;

$N_{поті}$ - середня споживана потужність і-го виду обладнання, кВт;

$T_{викі}$ - час використання і-го виду обладнання чи приладу, година/цикл;

m_i - кількість обладнання і-го виду, шт.

Тариф за 1 тис.м^3 води технічної із урахуванням ПДВ становить 396,78 грн.

Розрахунок витрат за пар наведено у таблиці 4.9.

Таблиця 4.9 - Витрати на технічну воду

Найменування обладнання	Кількість одиниць	Число годин використання, година	Тариф за 1 тис. м^3, грн.	Усього витрат, грн.
Автоклав	1	100	396,78	4,76
Разом				4,76

4.2.7 Розрахунок заробітної плати та відрахувань

До розрахунку заробітної плати входять такі статті: основна заробітна плата наукових, інженерно-технічних та допоміжних працівників, зайнятих виконанням робіт на тему; додаткова заробітна плата, що включає виплати з оплати чергових та додаткових відпусток, на виконання державних та громадських доручень, винагороди.

Величина заробітної плати за темою може бути розрахована за формою, представленою в таблиці 4.10.

Таблиця 4.10 – Величина заробітної плати

Виконавець	Кількість, чол.	Оклад, грн.	Тривалість, дні	Оплата праці, грн.
Інженер	1	400	26	590,91
Провідний інженер	1	500	14	397,73
Лаборант-технолог	1	300	6	102,28
Оператор V розряду	1	250	6	85,23
Разом				1176,15

4.2.9 Зведений кошторис витрат на проведення науково-дослідної роботи

Кошторис витрат за науково-дослідну роботу визначається весь обсяг виконуваних робіт.

Кошторис витрат наведено у таблиці 4.11.

Таблиця 4.11 – Схема витрат на проведення науково-дослідної роботи

Статті витрат	Усього витрат	
	грн.	%
1	2	3
1. Витрати на матеріали	10318,60	78,42
2. Основна заробітна плата	1176,15	8,94
3. Додаткова заробітна плата	117,62	0,89
4. Нарахування на фонд оплати праці (37,5%)	485,16	3,69
- На держ. соцстрах (2,5%) - Пенсійний фонд (32%) - до фонду безробіття (1,5%) - у фонд соц. страхування від нещасного випадку (1,5%)	32,34 414,00 19,41 19,41	
5. Амортизаційні відрахування	36,95	0,28
6. Витрати електроенергію	132,83	1,01
7. Витрати на газ	296,23	2,25
8. Витрати на пару	72,41	0,55
9. Витрати на воду технічну	4,76	0,04
10. Накладні витрати	517,51	3,93
Разом	13158,22	100

Висновок до розділу 4

1. У результаті проведення науково-дослідної роботи в організаційній частині було збудовано стрічковий календарний план. Загальна тривалість виконання науково-дослідної роботи становила 26 днів.

2. В економічній частині розраховано зведений кошторис витрат на проведенні науково-дослідної роботи. Загальні витрати на проведення роботи становили 13158,22 грн.

5 ОХОРОНА ПРАЦІ І ТЕХНОГЕННА БЕЗПЕКА

У цеху випалу, відділенні просочення технологічні операції відбуваються як безперервно, і періодично. У умовах небезпечні і шкідливі виробничі чинники проявляють себе як постійно, і періодично.

До постійно діючих небезпечних та шкідливих виробничих факторів належать: теплові випромінювання (більше 350 Вт/м^2) [12], запиленість, загазованість, шум, вібрації.

До періодично діючих небезпечних і шкідливих виробничих факторів відносяться: переміщення вантажів (великої кількості сировини, напівфабрикатів, готової продукції та відходів виробництва), частини механізмів і обладнання, що обертаються, працюють у запиленому середовищі при низьких або високих температурах, підвищене значення напруги в електричних ланцюгах. У цих умовах потрібне безумовне забезпечення безпеки виробничого обладнання, дотримання вимог ГОСТ 12.2.003-74 та ГОСТ 12.2.049-80.

Виробництво цеху належить до I групи виробничих процесів [17]. По [17] до першої I б групи відносять виробничі процеси при нормальних метеоумовах та відсутності виділення пилу та шкідливих газів. Особисті речі працівників зберігаються у шафах із відділеннями шириною 33 см, висотою 1,5 метра, по одній на одну особу. Кількість кранів у умивальнику 2 штуки, з розрахунку 1 кран на 4 особи. Є дві душові сітки, розраховані кожна на 5 осіб. Вода в душових та умивальниках стікає в каналізаційні отвори, розташовані в підлозі. Забезпечення робітників питною водою здійснюється встановленням у цеху автомата газованої води АВ-1.

Основними особливостями процесу просочення обпалених заготовок є роботи з просочення кам'яновугільним та смоляним пеком, ці роботи пов'язані з такими шкідливими та небезпечними факторами.

Токсикологічну небезпеку становлять:

- пік кам'яновугільний просочувальний;

- пари пеку кам'яновугільного;

- конденсат парів пеку (смола).

Пожежну небезпеку становлять:

- пік кам'яновугільний просочувальний;

- конденсат парів пеку (смола);

- природний газ.

Токсикологічна та пожежна характеристики сировини, матеріалів та шкідливих речовин та їх дія на організм людини наведені у таблиці 5.1.

Шкідливі фактори при веденні технологічного режиму:

- вуглецевий пил;

- пік та його пари (вентиляційні системи, встановлення допалу летких речовин);

- природний газ /оксид вуглецю (CO)/(газові комунікації);

- шумові дії (димососи).

Гранично допустимі концентрації, рівні шкідливих факторів та їх токсикологічний вплив на людину наведено у таблиці 4.1.

Небезпечні фактори під час технологічного режиму:

- теплове випромінювання (при пересадці заготовок з печі нагріву в просочувальну ванну);

- можливість падіння (при виконанні робіт на висоті);

- ураження електричним струмом (підйомно-транспортне обладнання, трансформатори, струмопідвідні пристрої);

- вплив рухомих і обертових механізмів (мостові крани, автомобільний транспорт).

Таблиця 5.1 - Гранично допустимі концентрації, рівні шкідливих факторів та їх токсикологічне вплив на організм людини

Шкідливе з'єднання	ГДК (ПДК) мг/м^3	З'єднання речовин у раб. зоні мг/м^3	Ознаки отруєння	Наслідки тривалого контакту з речовиною	Заходи щодо запобігання впливу шкідливих факторів	Примітка
Вуглецевий пил	6	4,7	-	Фіброгенна дія	періодичний контроль вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони	Клас небезпеки 4 [21]
Пари пеку	0,2	0,155	Втома, задишка, почервоніння шкіри	Концерогенна, загальнотоксігологічна, фотодинамічна дія	розливи пеку, смоли, олії повинні негайно засипатися піском або тирсою і бути прибрані в спеціально відведений контейнер	Клас небезпеки 2 [21]
Оксид вуглецю (СО)	20	17,6	Викликає задуху	Отруйні дії	аспіраційні укриття технологічного обладнання	Клас небезпеки 4 [21]
Шум	85 дБА	76 дБА	-	Підвищує стомлюваність	звукопоглинаюче облицювання обладнання	

5.1 Заходи щодо усунення основних шкідливостей та небезпек

Основні організаційно-технічні заходи щодо захисту від шкідливих та небезпечних факторів (відповідно до «Загальних правил безпеки для підприємств та організацій металургійної промисловості»):

- попереджувальні плакати та написи, схеми (на робочих місцях вказані схеми стропувань, небезпечні зони при веденні процесу та переміщенні вантажів);

- сигнальні знаки безпеки згідно з ГОСТ 12.4.026-76; світлова та звукова сигналізація; огородження (встановлені у всіх обертових і рухомих частинах обладнання).

- огорожі виготовлені з листової сталі чи сітки з розміром осередків не більше 20х20 мм;

- вимикаючі пристрої (обладнані на машинах, що транспортуються, для екстреної їх зупинки в аварійних ситуаціях) за БП.2-СТП-16-96;

- гальмівні пристрої;

- заземлення обладнання;

- регулярне прибирання відходів виробництва (прибирання відходів проводиться наприкінці зміни або в процесі її).

- складування відходів проводиться тільки у місцях, віддалених від робочих місць та проходів;

- періодичний контроль вмісту шкідливих речовин у повітрі робочої зони згідно з ГОСТ 12.1.005-88;

- знання працівниками правил охорони праці, своєчасний періодичний їх інструктаж;

- надійна теплоізоляція печей нагріву, де відбувається нагрівання обпалених напівфабрикатів, зводить до мінімуму тепловиділення на ділянці. Теплоізоляція виконана з шамоту класу «З» із зовнішнім покриттям з оцинкованого заліза. Ця ж міра попереджає опіки робітників.

- з метою усунення шкідливих впливів шумовібруючих агрегатів на людину передбачена установка їх на віброізолюючі основи, виконані з гуми, вкриті кожухами з листового металу, з внутрішнім звукопоглинаючим облицюванням, що знижують рівень шуму на 20-30дБ [13];

- аспіраційне укриття технологічного обладнання;

- розливи пеку, смоли, олії повинні негайно засипатися піском або тирсою і бути прибрані в спеціально відведений контейнер;

- біркова система за БП.2-СТП-6-01;

- ключ-біркова система за СТП-071-04;

Для захисту обслуговуючого персоналу від ураження електричним струмом передбачено надійну ізоляцію струмопровідних частин, запобіжні реле на щиті КВП. Захисне заземлення електрообладнання контурне. Надійна герметизація запірної арматури, а також повна автоматизація дозволяє запобігати небезпеці вибуху. Організація заходів щодо усунення шкідливостей та небезпек у цеху передбачає своєчасне проведення інструктажу з ТБ. Усі, хто працює в цеху, повинні дотримуватися технологічної та виробничої дисципліни.

5.2 Основні засоби індивідуального захисту

Основні засоби індивідуального захисту забезпечуються відповідно до «Каталогу №210 від 6.04.2017р на спецодяг та інші засоби захисту для працівників підприємства».

Для запобігання опікам служать куртки, щільні бавовняні штани, брезентові рукавиці. У цеху використовуються агрегати та електроустрою з напругою до 1000 В. За ступенем надійності захисні засоби поділяють на основні та додаткові. До основних відносяться: діелектричні рукавички, інструмент із ізольованими рукоятками, покажчики напруги, а до додаткових - діелектричні калоші, гумові килимки, ізольовані підставки. Для захисту органів дихання від газів просочувачі як індивідуальні засоби захисту

використовують «Акація»-ГП-А. Індивідуальні засоби захисту та оснащення робочих спец. одягом наведено у таблиці 5.2

Таблиця 5.2 - Індивідуальні засоби захисту та оснащення робочих спец. одягом

Професія	Спец. одяг та ЗІЗ	ГОСТ	Термін служби	Примітка
1	2	3	4	5
Майстер	Каска від механічних пошкоджень	12.4.087-84	До зносу	
	Костюм х/б	2757-87	12 місяців	
	Куртка бавовняна на утепленій підкладці	29335-92	36 місяці	
	Черевики робочі	28507-99	12 місяців	
	Брезентові рукавиці	12.4.010-75	1 пара на місяць	
	Мило господарське	4544:2006	4 шматки на місяць	
	Респіратор "Акація" ДП-А	40-01530125-2001	1 шт на місяць	
Просочувальник	Натільна білизна	13709-86	6 місяців	
	Мило туалетне	28546-2002	1 шматок на місяць	
	Захисна паста ХІВТ-6	17269-71	100 гр на місяць	
	Респіратор "Акація" ДП-А	40-01530125-2001	4 шт на місяць	
	Каска від механічних пошкоджень	12.4.087-84	До зносу	
	Костюм х/б	2557-87	6 місяців	
	Куртка бавовняна на	29335-92	24 місяців	

	утепленій підкладці			
	Черевики робочі	28507-99	6 місяців	
	Брезентові рукавиці	12.4.010-75	4 пари на місяць	
	Респіратор "Акація" ДП-А	40-01530125-2001	4шт на місяць	
	Мило господарське	4544:2006	4 шматки на місяць	
Крановий машиніст	Костюм х/б	2757-87	12 місяців	
	Куртка бавовняна на утепленій підкладці	29335-92	36 місяців	
	Черевики робочі	28507-99	12 місяців	
	Мило господарське	4544:2006	4 шматки на місяць	
	Каска від механічних пошкоджень	12.4.087-84	До зносу	
	Респіратор "Акація" ДП-А	40-01530125-2001	4шт на місяць	

5.3 Вентиляція

Метеорологічні параметри повітряного середовища виробничих будівель та на робочих місцях повинні забезпечуватися виконанням вимог СНіП II-33-75, СН 245-71 та стандартів ССБТ ГОСТ12.1.005-76, ГОСТ 12.4.021-75. Відповідно до вимог стандарту ССБТ, метеорологічні умови визначаються для робочої зони на висоті 2 м над рівнем підлоги. Відповідно до [16] нормальними умовами праці вважаються, якщо температура навколишнього повітря знаходиться в межах 18-22°С, відносна вологість становить 40-60%, а швидкість руху повітря 0,1-0,2 м/с. Для боротьби з надлишковим теплом та пилом у приміщенні цеху організована природна

вентиляція – аерація. Аерація організована за схемою руху повітря знизу вгору, при цьому повітря подається в робочу зону через відкриті отвори на рівні близько 2 м від підлоги. На покрівлі будівлі встановлено аераційний ліхтар

У цеху також передбачено загальнообмінну припливно-витяжну вентиляцію з механічним спонуканням. Вентиляція забезпечує чотириразовий повітрообмін. У кімнаті майстра та вбиральні встановлено кондиціонер типу БК-1500. Якісне регулювання системи кондиціювання допомагає підтримувати задані мікрокліматичні параметри у приміщенні (температуру, вологість та швидкість руху повітря).

5.4 Природне та штучне освітлення

Освітлення приміщень та робочих місць відповідає вимогам СНиП II – 4 – 99 “Природне та штучне висвітлення”. Природне освітлення в цеху рівномірно розподіляється через шість вікон заввишки два метри, які розташовані у зовнішніх стінах будівлі. Зорові роботи, які у цеху, ставляться до VIII розряду – роботи, пов'язані із загальним спостереженням ходом виробничого процесу з періодичною присутністю людей. Відповідно до [15] для VIII розряду зорових робіт коефіцієнт природного висвітлення дорівнює 0,5%. Фактично коефіцієнт природного освітлення дорівнює 0,45%, що нижче за норму. Штучне освітлення приміщення цеху забезпечується світильниками прямого світла з лампами типу ДРЛ-80 потужністю 500 Вт. Нормативна освітленість робочої поверхні VIII розряду зорових робіт становить 50 Лк. Фактично, ця вимога в цеху виконується. Для запобігання затемненню робочих місць мостовими кранами має бути передбачене додаткове підкранове освітлення світильниками, що підвішені до ферм крана. Для аварійного освітлення застосовують лампи розжарювання типу МО, потужністю 15 Вт, зі світловим потоком 180 Лм, напругою 36 і 12 В.

Освітленість коридорів та допоміжних приміщень (умивальні, вбиральні тощо), а також сходів становить 30 Лк [16].

5.5 Електроустаткування

Приміщення, в якому знаходяться електроустановки з вибухонебезпечності та пожежонебезпеки відносяться до класу ВП-I [18] – приміщення, в яких при нормальній експлуатації утворюються вибухонебезпечні суміші, але це можливо при несправностях або аваріях. У цеху встановлено таке електроустаткування:

- трансформаторна підстанція (одна робоча, інша резервна) КТП22-10000;
- чотири трансформатори ОСУ-100/0,5 для нагрівання печі;
- два вакуумні насоси типу НВЗ 300;
- два відцентрові вентилятори В-Ц4-75-6,3.

Електроустаткування відповідає вимогам класу ВП-I [7]. Цех із надійності забезпечення електроенергією відноситься до I категорії. Отже, перетворювальна підстанція цеху має бути запитана від енергосистеми по дверях самостійними лініями високої напруги (110-220В). Каналізація електроенергії виконується кабелем марки ААПВУ-6 із прокладкою в земляній траншеї. Система електромережі трипровідна із ізольованою нейтраллю.

5.6 Протипожежна безпека виробництва

Відповідно до класифікації виробництв з вибухопожежної, вибухової та пожежної небезпек ділянку просочення слід віднести до категорії ВП-I [18] – пожежо-вибухонебезпечні. Група виробництв, віднесених до зазначеної категорії, характеризується наявністю вогнетривких речовин та матеріалів у холодному стані, але у разі порушень техніки безпеки або при аварії можуть призвести до пожежі. Будівля цеху має I [18] ступінь вогненебезпечності.

5.7 Профілактичні протипожежні заходи

У цеху є постійна небезпека виникнення пожежі. Відстань від найвіддаленішого місця до найближчого евакуаційного виходу становить 20 м, що відповідає нормі. У разі пожежі робітники можуть залишити цех через ворота завширшки два метри. Пожежний зв'язок та сигналізація організовані таким чином, щоб швидко сповістити персонал про те, що сталося. Будівля цеху відноситься до II [18] категорії блискавкозахисту - промислові будівлі та споруди з зонами класів ВП-I [18], розташовані в місцевості із середньою грозовою діяльністю 10 і більше годин на рік. Об'єкти I-II категорії захищають від прямих ударів блискавки, від електростатичної та електромагнітної індукції, від занесення високих потенціалів через підземні металеві комунікації. При II категорії блискавкозахисту [19], крім окремо стоять або встановлених на будинках блискавковідводів, допускається використовувати блискавкоприймальну сітку, що накладається на покрівлю. Заземлювачі блискавковідводів розміщені в місцях, що рідко відвідуваються, на відстані 5 м і більше від проїжджих і пішохідних доріг. Блискавкоприймачі виготовлені зі сталі (оцинковані або пофарбовані): стрижневий – перерізом не менше 100 мм2 і довжиною не менше 200 мм і тросовий (дротяний оцинкований трос) – перетином не менше 35 мм².

5.8 Первинні засоби гасіння пожеж

У цеху є первинні засоби гасіння пожежі.

Вуглекислотний вогнегасник ОУ-8 служить для гасіння загорянь вуглекислотою. Призначений для гасіння різних речовин та електроустановок під напругою до 10 кВ.

Повітряно-пінні вогнегасники ОПВ-5. Зарядом у них є 6% водний розчин піноутворювача ПО-1. Застосовується для гасіння невеликих пожеж різних твердих та рідких речовин. Є також ящик з піском, місткістю 1 м^3,

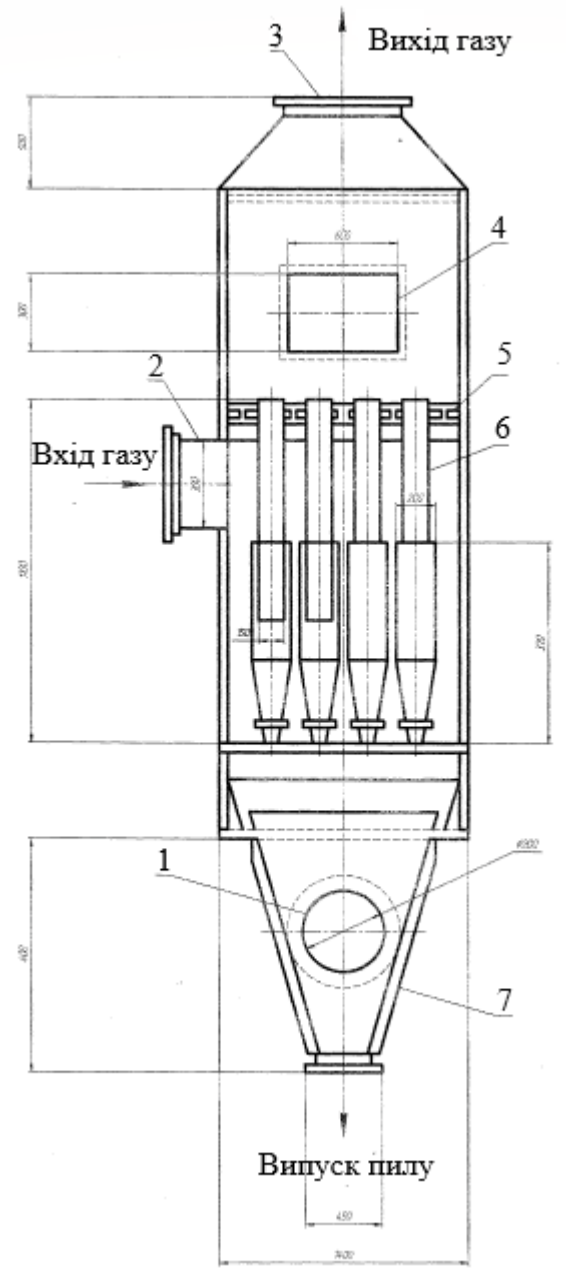
повсть і азбест.1м; 2·2м) - застосовують для гасіння загорянь з малою площею горіння. Зазначені первинні засоби пожежогасіння прийняті відповідно до нормативів залежно від категорії виробництва та площі виробничого приміщення [20]. Окрім названих первинних засобів гасіння пожежі у цеху є протипожежний водопровід низького тиску. Напір має бути таким, щоб створювався струмінь води висотою не менше 10 м від рівня землі протягом не менше 3 годин. По витрата води становить 10 л/сек, т.к. будівля цеху I-II [18] ступеня вогнестійкості категорії ВП-I [18] виробництва пожежної небезпеки. Максимальний термін відновлення недоторканного протипожежного запасу води має бути не менше 36 годин – на промислових підприємствах з виробництвами, віднесеними до пожежної безпеки до категорії ВП-I [18].

5.9 Розрахунок батарейного циклону

У батарейному циклоні потрібно очищати від пилу 7800 м^3/год газу за температури 310 °С. Щільність газу (при 0 °С та 760 мм рт. ст.) 1,3 кг/м^2.

Барометричний тиск 99 300 н/м^2 (745 мм рт. ст.). На вході в батарейний циклон гази перебувають під розрядженням 294,0 Н/м^2 (30 мм вод. ст.). Гідравлічний опір батарейного циклу не повинен перевищувати 392 Н/м^2 (40 мм вод. ст.). Щільність пилу 2450 кг/м3. Запилення газу 32 г/м^2 при 0°С та 760 мм рт. ст. Пил слабо злипається.

Рішення характеристики циклонних елементів типу БЦ з розеточним направляючим апаратом у разі уловлювання пилу, що слабо злипається, з щільністю 2300 кг/м^3 при $\Delta\rho/\rho = 736$ м^2/сек^2 (або $\Delta\rho/\gamma = 75$м) наведена у таблиці 5.3. Загальний вид циклону на рис. 5.1.



1 – лаз, 2,3 –газохід, 4 – люк, 5 – решітка, 6 – циклон, 7 - бункер

Рисунок 5.1 – Батарейний циклон

На підставі даних цієї таблиці вибираємо циклонні елементи діаметром 150мм (запилення газу, що допускається, до 35г/м^3). Визначимо щільність газу за робочих умов:

$$\rho = \frac{273\left(745 - \frac{30}{13{,}6}\right)}{(273 + 310) \cdot 760} = 0{,}595 \text{ кг/м}^3$$

За умовою втрата тиску Δр не повинна перевищувати 392 Н/м^2 (40 мм рт. ст.). Співвідношення Δρ/ρ = 392/0,595 = 660 м^2/сек^2 (або 55-75 м).

Для направляючого апарату типу розетки з кутом нахилу лопатей до горизонталі 25° коефіцієнт гідравлічного опору дорівнює 90.

Швидкість газу в циліндричній частині циклонного елемента визначається з формули:

$$\omega_{\text{ц}} = \sqrt{\frac{2\Delta\rho}{\xi\gamma}}$$

$$\omega_{\text{ц}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 392}{90 \cdot 0{,}595}} = 3{,}84 \text{ м/сек}$$

Витрата газу на один елемент батарейного циклону:

$$V_1 = 0{,}785D^2 \cdot 3600\omega_{\text{ц}} = 0{,}785 \cdot 0{,}152^2 \cdot 3600 \cdot 3{,}84 = 244 \frac{\text{м}^3}{\text{год}}.$$

Необхідна кількість елементів:

$$n = \frac{7800}{244} = 32$$

Розміщуємо їх в чотири ряди по ходу газу (8 елементів у кожному ряду).

Таблиця 5.3 - Характеристики циклонних елементів типу БЦ з розеточним направляючим апаратом у разі вловлювання пилу, що слабо злипається, з щільністю 2300 кг/м^3

Діаметр елемента, мм	Найбільша допустима запиленість газу, г/м^3 (при 0 ºС та 760 мм рт.ст)	Ступінь уловлювання пилу (%) при діаметрі частинок:			Коефіцієнт гідравлічного опору ξ при куті нахилу лопатей	
		5мкм	10 мкм	15 мкм	25º	30º
250	75	72	84	93		
150	35	78	88	95	90	65
100	15	82	91	96		

Висновок до розділу 5

Одним із основних питань охорони праці є організація раціонального очищення пилу. Для оптимального очищення пилу цьому виробництві був розрахований батарейний циклон продуктивністю 7800 м^3/ч газу.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У кваліфікаційній дослідницькій роботі було розглянуто та вдосконалено процес просочення обпалених вуглецевих заготовок розплавом пеку.

Для технології електродів характерна багатостадійнсть. У ряді технологічних операцій просочення обпалених заготовок» є дуже важливою операцією і відноситься до найбільш відповідальної, тому що на цьому переділі електродам надаються цінні властивості.

Експериментальні дані показали, що зі збільшення температури просочення обпалених заготовок пеком час просочення, в'язкість пеку та поверхневе натяг зменшуються. Встановлено, що оптимальною температурою просочення є температура 150 ^{o}C.

Збільшення швидкості просочення, отже скорочення тривалості просочення на 10 % призвело до зменшення трудовитрат.

У розділі охорона праці розроблено заходи з техніки безпеки, промислової санітарії та протипожежної безпеки. Також представлений розрахунок батарейного циклону продуктивністю очищення 7800 м^3/ч газу. Як показує практика, там, де питанням охорони праці та техніки безпеки приділяється належна увага, там продуктивність праці значно вища, менші людські та тимчасові втрати, кращий стан здоров'я працівників, здоровий психологічний клімат у колективі та, як наслідок, високі фінансові результати.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ ПОСИЛАННЯ

1. Углеродные наноматериалы: электронное строение и процессы структурообразования / Я.В. Зауличный, С.С. Петровская, Е.В. Грайворонская, Ю.М. Солонин. Киев: Наукова думка, 2012. 277 с.

2. Куцова В.З., Котова Т.В. Вуглецеві наноматеріали : навч. посібник. Дніпропетровськ: НМетАУ, 2014. 61 с.

3. E. Rollings et al. Syn--thesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate. J. of Physics and Chemistry of Solids, 2006. Vol. 67; Zh. Chen et al. Graphene Nano-Ribbon // Electronics Physica E. 2007. Vol. 40.

4. І.Ф. Миронюк,В.І. Мандзюк, В.М. Сачко Вуглецеві електродні матеріали для електрохімічних конденсаторів (огляд). PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDSTATE Т. 17, № 2 (2016) С. 262-268.

5. Овсієнко І.В., Вовченко Л.Ю., Мацуй Л.Ю. Вуглецеві матеріали та інтеркальовані сполуки на їх основі / І.В.Овсієнко, Л.Л.Вовченко, Л.Ю.Мацуй. Київ. 2009. 135 с.

6. Станкевич И.В., Никеров М.В., Гальперин Е.Г., Бочвар Д.А. Кристаллические модификации углерода: относительная стабильность и характер электронного спектра. Журнал структурной химиию, 1987. №4. С.96.

7. Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений. Киев : Наукова думка, 1990. 200 с.

8. Charlier J.-C., Michenaud J.-P., Gonze X. First-principles study of the electronic properties of simple hexagonal graphite. Phys. Rev.B. V46. 1992. N8. P.4531-4539.

9. Slonschewski J.-C., Weiss P.-K. Band structure of graphite. Phys. Rev. V109. 1957. N4. P. 272-296.

10. Tatar R.S., Rabii S. Electronic properties of graphite: A unified theoretical study. // Phys. Rev.B. V25. 1992. N6. P.4126-4141.

11. Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристалличекие соединения. Москва: Мир, 1965. 256 с.

12. Mairo I., Mering J. Graphitization of soft carbon. Chemistry and physics of carbon, 1970. V.6. P.125-190.

13. Charlier J.-C., Michenaud J.-P., Lambin P., Vigneron J.P. Tight-binding density of electronic states of pregraphitic carbon. Phys.Rev. B. V45. 1991. N8. P. 4540-4543.

13. Charlier J.C., Michenaud J.P., Gonze X. Tight-binding model for the electronic properties of simple hexagonal graphite. Phys.Rev. B. V44. 1991. N24. P.13237-13249.

14. Harker H. An electronic model for amorphous carbon. Phil. Mag., 1967. V.16, N44. P.1193-1296.

15. Adkins C.Y, Freaker S.M., Hamilton E.M. Electrical conduction of amorphous carbon. Proc. Ray.Soc., 1970. N2. P.183-188.

16. Galushka A.A., Madden H.H., Allred R.E. Electron spectroscopy of graphite, graphite oxide and amorphous carbon. App. Surf. Sc., 1988. V.32, N1. P.253-272.

17. Григорчак І.І. Інтеркаляція: здобутки, проблеми, перспективи. Фізика і хімія твердого тіла, 2001. Т.2. №1. С. 7-55.

18. Herold A. Synthesis of graphite intercalation compounds. NATO ASY., Ser.B., 1987. V.175. P. 3-45.

19. Kirczenow G. Domain model of stage order and disorder in intercalation compounds. Phys.Rev. B. V31. 1985. N8. P. 5376-5386.

20. Leung S.Y., Underhill C., Dresselhaus G., Krapchev T. X-ray chracterization of graphite intercalation compounds. Solid State Commun. V32. 1979. N3. P. 635-639.

21. Beguin F., Messaoudi Ali. New method for preparing Supported Metals: Decomposition of Metallocenes by Graphitide KC8. J. Mater. Chem., 1992. V2. N9. P. 957-960.

22. Dahn J.R., Dahn D.C., Haering R.R. Elastic energy and staging in intercalation compounds. Solid State Communs, 1982. V.4., N3. P.179-183.

23. Anderson S.H., Chung D.D.L. Kinetics and thermodynamics of intercalation of bromine in graphite – I Experiment. Carbon, 1987. V.25,.N2. P.191-210.

24. Anderson S.H., Chung D.D.L. Kinetics and thermodynamics of intercalation of bromine in graphite – II. Theory. Carbon, 1987. V.25. N2. P.211-218.

25. Anderson S.H., Chung D.D.L. A theory for the kinetics of intercalation of graphite. // Carbon, 1987. V.25. N2. P.377-389.

26. Ho C.T., Chung D.D.L. Kinetics of intercalate description from carbon fibers intercalated with bromine. Carbon, 1990. V.28. №6. P.825-830.

27. Andersson O.E., Sundqvist B., McRae E., Marêché J.F., Lelaurain M. A study of temperature and pressure induced structural and electronic changes in SbCl5 intercalated graphite: Part II. Experimental data for c-axis resistivity. J. Mater. Res, 1992. V.7. N11. P. 2989-3000.

28. Sugihara K. Theory of the c-axis conduction and thermoelectric power in graphite intercalation compounds. J Phys. Soc. Jap., 1993. V.62. N2. P. 624-633.

29. Enoky T., Sakamoto N., Nakaxawa K., Suzuki K., Sugihara K., Kobayashi K. C-axis electrical conductivity of sodium-hydride-graphite intercalation compounds. Phys. Rev. B., 1993. V.47. N16. P. 10662-10670.

30. Suzuki M., Suzuki I-S., Lee C., Niver R., Matsubara K., Sugihara K. C-axis resistivity of SbCl5 graphite intercalation compounds. J. Phys.: Condens. Matter., 1997. V.9. P. 10399- 10420.

31. Дворкіна І.В., Мацуй Л.Ю., Вовченко Л.Л., Харьков Є.Й., Турчин О.М. Фононне захоплення в пірографіті, інтеркальованому хлоридами металів. Вісник київського університету, 1991. №2. С.78-83.

32. Iye Y., Takahashi O., Tanuma S.-I., Tsuji K., Minomura S. Effect of pressure on Electronic Properties of Acceptor-Type graphite intercalation Compounds. J. Phys. Soc. of Japan, 1982. V.51. N2. P. 475-482.

33. Andersson O.E., Lelaurain M., Marêché J-F., McRae E., Sundqvist B. Structure, C-axis resistivity and P-T phase diagrams SbCl5 intercalated graphite. Synthetic Metals, 1989. V.34. P. 187-192.

34. Hwang D.M., Nicolaides G. Ultrasonic studies of phase transition in stage-4 antimony pentachloride intercalated graphite. Sol.Stat.Comun., 1984. V.49. N5. P.483-487.

35. De Groot K., Mauder D., Müller V. Ultrasonic investigations of the kinetics of ordering in $SbCl_5$-intercalated graphite. Synthetic Metals, 1989. V.34. P.335-340.

36. Zhu W. et al. Diamond and Related Materials, 2002. №10. P 1709–1713.

37. Mykhailova H.Yu., Nishchenko M.M., Kovalchuk B.V. et all. Universal J. Mater. Sci 2016. №.5. P.109 -125.

38. Михайлова Г.Ю., Лень Є.Г., Галстян І. Є. та ін. Металлофіз. новітні технол., 2020. № 4. P. 575–593.

40. Galstian I.Ye. et all. Metallofi z. Noveishie Tekhnol., 2020. № 4. P. 451–470.

41. Xiao G. et al. Applied Energy, 2017. №. 208. P. 1318-1342.