

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

8. Бабенко Ю.И., Иванов Е.В. Влияние нестационарных эффектов на скорость растворения одиночной частицы. ТОХТ. - 2013. т.47, №6, с. 624 — 629.
9. Мелихов И.В., Долгонос Б.М., Еленин Г.Г., Соснин Н.В. Растворение полидисперсной твердой фазы в плотном слое// Теор. основы хим. технологии.-1989.- т. 23, №1.- С.101-104.

References

1. Zdanovskiy, A.B. (1972), *Galurgiya* [Galurgie], Khimiya, Leningrad, Russia.
2. Akselrud, G.A., Molchanov, A.D. (1977), *Rastvorenje tvyordyh veshchestv* [Solid compounds chloride dissolution compounds], Khimiya, Moscow, Russia.
3. Morgenstern, L.A. (2014), " Process of potassium chloride obtaining by water carnalite destruction", *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii*, vol.48, no.1, pp.37-41.
4. Khacevich O.M., Artus M.I. and Kostiv I.Yu. (2015), "Dischloride potassium fertilizer. Technology of mirabilite conversion with potassium chloride in chloride- magnesium solution", *Khimichna promyslovist Ukrainy*, no.3(128), pp. 37-41.
5. Artus M.I. and Kostiv I.Yu. (2015), "Polyminerale potassium-magnesium ores in recycling shenite solution", *Khimichna promyslovist Ukrainy*, no.6(125), pp. 39-43.
6. Natareev S.V., Kokina N.R., Natareev O.S. and Dubkova E.A.(2015), "Masstransfer in system with solid phase", *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii*, vol.49, no.1, pp.74-78.
7. Kulov N.N. and Gordeev L.S. (2014), "Mathematic modeling in chemical technology and biotechnology", *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii*, vol.48, no.3, pp.243-248.
8. Babenko Y.I. and Ivanov E.B. (2013), "Influence of transcident effects on single particle dissolution", *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii*, vol.47, no.6, pp.624-629.
9. Melikhov I.V., Dolgonosov B.M., Elenin G.G. and Sosnin N.V. (1989), "Polydisperse solid phase dissolution in dense layer", *Teoreticheskie osnovy khimicheskoy tekhnologii*, vol.23, no.1, pp.101-104.

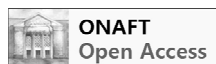
УДК 661.635.3

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ РОЗПЛАВУ НАТРІЙ ПІРОФОСФАТУ З ОКАЛИНОЮ, УТВОРЕНОЮ В ПРОЦЕСІ ГАРЯЧОГО ОБРОБЛЕННЯ МЕТАЛІВ ТИСКОМ RESEARCHING THE INTERACTION OF THE SODIUM PYROPHOSPHATE MELT WITH THE DROSS, THAT HAS BEEN OBTAINED IN THE HOT FORMING PROCESS

Черемисінова А.О., канд. техн. наук, доцент
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ
Cheremysynova A.O.
Ukrainian state university of chemical technology, Dnipropetrovsk, Ukraine

Copyright © 2016 by author and the journal "Scientific Works".

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

З метою розробки необхідного складу технологічного мастила, що мають не тільки підвищені антифрикційні властивості, а й забезпечують надійний протикорозійний захист внутрішньої поверхні труб досліджено процес взаємодії зразка натрій пірофосфату з повітряною окалиною, яка утворюється на поверхні труб в процесах гарячого оброблення металів тиском.

Методом рентгенофазового аналізу встановлено фазовий склад «повітряної» окалини, яка утворюється на внутрішній поверхні труб в процесах гарячого оброблення металів тиском.

Проведено дослідження взаємодії «повітряної» окалини зі зразком натрій пірофосфату як в умовах постійної швидкості нагріву в температурному інтервалі 20 – 1000°C, так і в ізотермічних умовах при $t=800\div1000^\circ\text{C}$. У процесі нагрівання суміші натрій пірофосфату та «повітряної» окалини зафіксовано утворення двох нових фаз – Na_3PO_4 та FePO_4 . Ферум(III) ортофосфат, має досить високу температуру плавлення

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

($t_{пл}=980^{\circ}\text{C}$). Встановлено, що при температурах більших за температуру плавлення $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ у модельній системі протікають такі процеси:

- розчинення Fe_2O_3 у розплаві натрій пірофосфату;
- хімічна реакція у розплаві, що протікає з одержанням ферум(III) та натрій ортофосфатів.

Визначено вплив розплаву натрій пірофосфату, який утворюється в області температур гарячої деформації на розчинення ферум (III) оксиду.

Методом рентгенофазового аналізу досліджено склад модельної суміші $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 20\%$ «повітряної» окалини. Встановлено можливість використання розплаву ферум фосфатів, як технологічних мастил і формування на внутрішній поверхні шару захисного фосфатного покриття.

In order to develop the necessary composition of technological lubricants that have not only increased friction properties, but also provide reliable corrosion protection of internal surfaces of pipes there has been researched the process of interaction of sodium pyrophosphate sample with airy dross which forms on the pipes surface in the hot forming processes.

There has been determined the phase composition of airy dross, which is formed on the inner tube in the hot forming processes by the method of X-ray analysis. Researching of interaction of airy dross with model of sodium pyrophosphate has been carried out as in constant heating rate in the temperature range of 20 - 1000°C and in isothermal conditions at $t = 800-1000^{\circ}\text{C}$.

In the process of heating a mixture of sodium pyrophosphate and airy dross there has been observed the formation of two new phases - Na_3PO_4 and FePO_4 . Iron (III) orthophosphate has high melting point ($T_{\text{melt}} = 980^{\circ}\text{C}$). So, at the temperatures greater than the melting point of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ in the model system is carrying out the following processes:

- Dissolving Fe_2O_3 in the melt of sodium pyrophosphate;
- A chemical reaction in the melt that is flowing with obtaining orthophosphates forms of iron (III) and sodium.

There has been established that the melt of sodium pyrophosphate, which had been formed in the temperature of hot deformation reacts and dissolves the iron oxides which contains in the airy dross.

There has been determined that in the temperature of hot deformation the melt iron phosphate, which had been obtained, has technological properties of lubricants and points to the possibility of forming on the inner surface the protective layer of phosphate coating.

Ключові слова: «повітряна» окалина, полімерні фосфати, натрій пірофосфат, рентгенофазовий аналіз.

Keywords: Airy dross, polymeric phosphate, sodium pyrophosphate, X-ray analysis.

Полімерні фосфати завдяки своїм унікальним властивостям застосовують в різних галузях промисловості, таких як: харчова, косметична, фармацевтична, хімічна, будівельна та інші. Перспективним є використання полімерних фосфатів в сучасних процесах гарячого оброблення металів тиском (об'ємне штампування, волочіння, плющення). Це повною мірою відноситься до трубопрокатного виробництва, а саме для гарячої прокатки сталевих безшовних труб, яку на трубопрокатних агрегатах проводять із застосуванням технологічних мастил [1].

У процесі високотемпературної деформації технологічні мастила, за допомогою спеціальних пристроїв подають у середину циліндричної заготовки з температурою 800 – 1000°C порціями по 20–50 г. В середині заготовки в процесі гарячої деформації утворюється шар окалини, на поверхні якого мастило розплавляється. У процесі прокатки труб, за допомогою спеціальної оправки розплав технологічного мастила покриває тонким шаром внутрішню поверхню циліндричної заготовки [2].

За основу для технологічних мастил пропонуємо полімерні фосфати лужних металів, яким притаманна низка унікальних властивостей, які характерні тільки для таких сполук:

– здатність переходити в розплавлений стан в області температур гарячої деформації, зберігати терmostабільність в розплавленому стані, надійно змочувати металеву поверхню, забезпечувати добру адгезію в системі металева поверхня – розплав полімерних фосфатів;

– здатність у розплавленому стані розчиняти оксиди металів (феруму, нікелю, вольфраму, титану, калію тощо), що вказує на можливість формування на внутрішній поверхні шару захисного фосфатного покриття.

З метою розробки необхідного складу технологічного мастила, що мають не тільки підвищені антифрикційні властивості, а й забезпечують надійний протикорозійний захист внутрішньої поверхні труб необхідно дослідити процес взаємодії повітряної окалини з різними формами полімерних фосфатів в осередку високотемпературної деформації. До полімерних фосфатів лужних металів відносяться: пірофосфати, триполіфосфати та метафосфати.

Тому метою даної роботи є дослідження хімічних процесів, які протікають між окалиною та розплавом натрій пірофосфату у зоні високотемпературної деформації.

Для досліджень використовували «повітряну» окалину, що одержували шляхом її видудання струменем повітря із промислових циліндричних заготовок із сталі марок Ст20, GrB, GrB42, 13ХФА, після їх нагрівання у кільцевих газових пічах при $t=800 - 1000^{\circ}\text{C}$ на підприємстві ВАТ «Інтерпайп НТЗ» м. Дніпропетровськ. Окалі-

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

ну перед випробуванням подрібнювали та просіювали крізь сито з діаметром отвору 50 мкм. Відсіану фракцію з частинками за розміром менше 50 мкм використовували для досліджень.

Фазовий склад «повітряної» окалини визначали методом рентгенофазового аналізу на дифрактометрі Дрон – 3.0 з застосуванням $\text{CuK}\alpha$ – опромінювання.

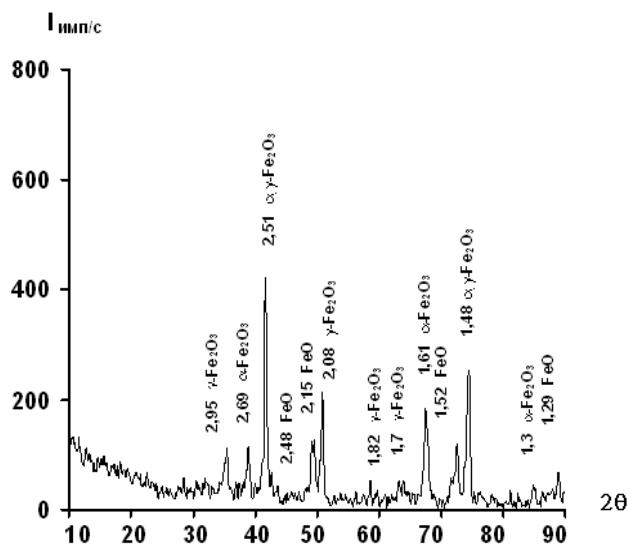


Рис. 1 – Рентгенівська дифрактограма повітряної окалини

10 °/хв, в умовах дериватографа системи Paulik в температурному інтервалі 20 – 1000 °С, так і в ізотермічних умовах при $t=800\div 1000$ °С у фарфорових кюветах. Для дослідження застосовували таку модельну систему:

– «повітряна» окалина + 20 % мас. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$;

В результаті досліджень взаємодії «повітряної» окалини з натрій пірофосфатом на модельній системі $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 20 % мас. «повітряної» окалини отримана термограма модельної суміші $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ + 20 % «повітряної» окалини і представлена на рис. 2.

Як видно на термограмі реєструється екзотермічний ефект при температурі 100 °С, що супроводжується зменшенням маси зразка. Цей екзоефект пов'язуємо з десорбцією фізично сорбованої вологи.

Незначний ендоефект при $t=410$ °С, що не супроводжується зміною маси, може бути пов'язаним з плавленням домішок, що присутні у складі натрій пірофосфату, або з розчиненням Fe_2O_3 у кристалах натрій пірофосфату.

Незначні ендоефекти при $t=580$ °С та $t=600$ °С пов'язані з початком взаємодії між Fe_2O_3 та $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Екзоефект при $t=900$ °С можна віднести до взаємодії Fe_2O_3 та натрій пірофосфату.

Очевидно, всі хімічні перетворення у системі натрій пірофосфату – «повітряної» окалини протікають тільки після утворення розплаву. Для розшифровки цих процесів проводились експерименти на модельній системі натрій пірофосфат – 20 %

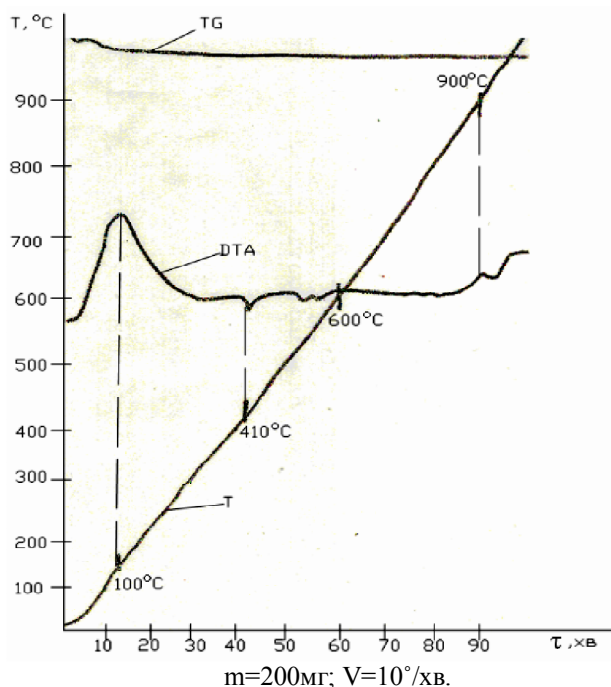
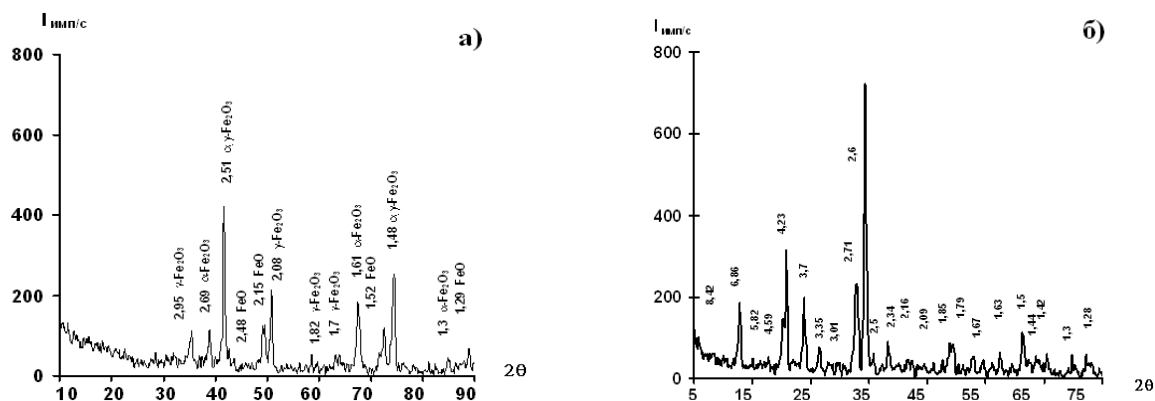


Рис. 2 – Термограма модельної системи «повітряна» окалина (20 % мас.) – натрій пірофосфат

«повітряної» окалини в ізотермічних умовах. Дослідний зразок модельної суміші нагрівали у муфельній печі при $t=950$ °С протягом 20 хвилин. Після термообробки зразок охолоджували, подрібнювали та визначали сольовий склад методом рентгенофазового аналізу. Рентгенограми зразка модельної системи представлені на рис. 3.

**ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ
ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ**

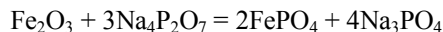


a – повітряна окалина; б – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ + 20% повітряної окалини

Рис. 3 – Рентгенівська дифрактограма повітряної окалини та продуктів взаємодії повітряної окалини з $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Як свідчать результати аналізу (рис.3 б), на рентгенограмі фіксуються незначні максимуми при $d_{\text{HKL}}=2.50, 2.09, 1.50 \text{ \AA}$, які можна віднести до міжплощинних відстаней $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ або $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Незначні максимуми на рентгенограмі при $d_{\text{HKL}}=4.41, 2.71 \text{ \AA}$ можна віднести до міжплощинних відстаней $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Можна зробити висновок, що в процесі нагрівання взаємодія між Fe_2O_3 та натрій пірофосфатом пройшла не повністю і деяка кількість реагентів залишилась у вихідному стані. У той же час, на рентгенограмі чітко фіксуються максимуми при $d_{\text{HKL}}=2.71, 2.5, 4.24 \text{ \AA}$, які ми віднесли до міжплощинних відстаней Na_3PO_4 .

Максимуми при $d_{\text{HKL}}=2.60, 4.28, 1.44 \text{ \AA}$, які можна віднести до міжплощинних відстаней $\gamma - \text{Na}_3\text{PO}_4$. Окрім вищезгаданих максимумів на рентгенограмі зафіксовано максимуми при $d_{\text{HKL}}=3.35, 3.01, 4.39 \text{ \AA}$, які віднесені до міжплощинних відстаней FePO_4 . Таким чином, у процесі нагрівання суміші натрій пірофосфату та «повітряної» окалини зафіксовано утворення двох нових фаз – Na_3PO_4 та FePO_4 , що свідчить про протікання у системі хімічної реакції:



Ферум(III) ортофосфат, FePO_4 , має досить високу температуру плавлення ($t_{\text{пл}}=980^\circ\text{C}$), що пояснює затверділий стан системи після термообробки в муфельній печі.

Таким чином, при $t > t_{\text{пл}} \text{ Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ у модельній системі протікають такі процеси:

- розчинення Fe_2O_3 у розплаві натрій пірофосфату;
- хімічна реакція у розплаві, що протікає з одержанням ферум(III) та натрій ортофосфатів.

Згідно [5, 6] розчинність Fe_2O_3 у розплаві натрій пірофосфату при 1000°C дорівнює $\sim 12\%$ мас. Але за рахунок наведеної хімічної реакції розчинність Fe_2O_3 збільшується, що доведено одержанням в цих умовах в'язкого розплаву з частинками FePO_4 .

Висновки

1. Досліджено процес взаємодії натрій пірофосфату, як однієї із форм полімерних фосфатів, з «повітряною» окалиною.
2. Встановлено, що розплав натрій пірофосфату, який утворюється в області температур гарячої деформації реагує і розчиняє ферум оксиди, які містяться в «повітряній» окалині.
2. Експериментально доведено, що в зоні гарячої деформації одержаний розплав ферум фосфатів має властивості технологічних мастил та вказує на можливість формування на внутрішній поверхні шару захисного фосфатного покриття.

Література

1. Пат. 94340 Україна, МПК(2011.01) С 10 М 103/00, С 10 М 177/00. Масто для прокатки сталевих безшовних труб та спосіб його одержання / Черемисінова А. О., Панасенко С. П., Стеба В. К., Сорока П. Г. та інші; заявник та патентовласник ДВНЗ УДХТУ. - N А 2010 01874; заявл. 22.02.2010; опубл.26.04.2011, Бюл. №8.
2. Грудев А. П. Трения и смазки при обработке металлов давлением. Справочник / А. П. Грудев. – М.: Металлургия, 1982. – 311 с.
3. Черемисінова, А.А. Кинетика изотермического процесса получения полимерных фосфатов из однозамещенного ортофосфата натрия/ А.А. Черемисінова, П.И. Сорока, В.К. Стеба, Я.В. Степневская// Вопросы химии и химической технологии.–Днепропетровск:УГХТУ,2011.–№2.–С. 114–117.

ТЕОРЕТИЧНІ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

4. Черемисінова, А.О. Розробка методики визначення кількісного складу високотемпературних технологічних мастил на основі неорганічних полімер-них фосфатів методом елюентної іонообмінної хроматографії / А.О. Черемисінова, Я.В. Степневська, В.К. Стеба, П.Г. Сорока // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: УГХТУ, 2009. – №6. – С.100-103.
5. M. Kohn// Anal. Chem Acta. – 1953. – № 9. – С. 226.
6. Thilo E. Entwicklung der Chemie der oligomeren und polymeren Phosphate in ihren Grundzügen. / E. Thilo // Z. Chem. – 1972. – Bd. 12. – N5. – S. 169-174.

References

1. Cheremysynova, A. O., Panasenko, S. P., Steba, V. K., Soroka, P. G. and others Ukrainian State University of Chemical Technology (2011) *Mastilo dlya stalnix bezshovnih trub ta sposib yogo odegannya* [Lubricant for the process of steel seamless pipes rolling and the method of it's obtaining] State register of patents of Ukraine, Dnipropetrovsk, UA, Pat. № 94340
2. Grudev, A.G. (1982) *Trenie smazki pri obrabotke metallov davleniem* [Friction and lubricats in metal forming], Metallurgiya, Moscow, Russia
3. Cheremysynova, A. O., Soroka, P. G., Steba, V. K. and Stepnevskaya, Y. V. (2011) "The kinetics of isothermal process of obtaining polymeric phosphates from sodium dihydrogen orthophosphate" *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, vol. 2, pp. 114–117.
4. Cheremysynova, A. O., Stepnevskaya, Y. V., Steba, V. K. and Soroka, P. G. (2009) "Development of a method of determination of quantitative composition of high temperature technological lubricates on the basis of inorganic polymeric phosphates by the method of eluent ionic-changing chromatography" *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, vol. 6, pp. 100–103.
5. M. Kohn, M. (1953) *Anal. Chem Acta*, vol. № 9, pp. 226.
6. Thilo, E. (1972) "Entwicklung der Chemie der oligomeren und polymeren Phosphate in ihren Grundzügen" *Z. Chem*, vol. 12, no. 5, pp. 169-174.

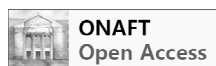
УДК 628.5.66.002.08

МОДЕЛЮВАННЯ СТОХАСТИЧНИХ ПРОЦЕСІВ ГРАНУЛОУТВОРЕННЯ МІНЕРАЛЬНО-ГУМІНОВИХ ДОБРІВ У ПСЕВДОЗРІДЖЕНОМУ ШАРІ MODELING OF STOCHASTIC MINERAL-HUMIC FERTILIZERS GRANULE FORMATION PROCESSES IN AERATED LAYER

Корнієнко Я.М., д-р техн. наук, проф., Сачок Р.В., канд. техн. наук, старший викладач
Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут", м. Київ
Korniienko Ia.M., Sachok R.V.
National Technical University of Ukraine "Kyiv Politechnic Institute", Kyiv, Ukraine

Copyright © 2016 by author and the journal "Scientific Works".

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Розроблено математичну модель безперервного процесу гранулоутворення гуміново-мінеральних композитів із заданими властивостями в псевдозрідженому шарі з використанням моделі нечітких множин.

Робота проводилась на основі експериментальних досліджень процесу гранулоутворення гуміново-мінеральних твердих композитів при зневодненні водних розчинів на основі сульфату амонію на пілотній установці з псевдозрідженим шаром. Для дослідження стохастичного багатофакторного процесу, кожний з факторів якого впливає на інші й не завжди підлягає кількісному прогнозуванню про результатів дослідження було використано метод найменших квадратів та визнано найбільш доцільним застосувати закони нечіткої логіки з розробкою математичної моделі у інтегрованому середовищі MatLab. Математичне моделювання дасть можливість корегування різних факторів при їх неконтрольованих змінах.