

## CHEMISTRY

**Брем В.В., Кожухарь В.Я., Дмитренко И.В., Буга С.П.**  
**Технологические особенности получения влагостойких флюсов**

*Брем Владимир Викторович, кандидат химических наук, доцент,  
декан химико-технологического факультета*

*Кожухарь Владимир Яковлевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой*

*Дмитренко Инна Викторовна, кандидат технических наук, старший преподаватель*

*Буга Светлана Петровна, старший преподаватель*

*Одесский национальный политехнический университет, г.Одесса, Украина*

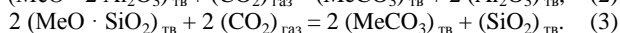
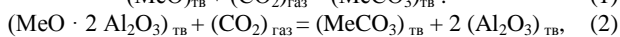
**Анотация.** Существующая технология изготовления флюсов приводит к образованию различных кристаллических оксидных фаз, которые химически активны по отношению к влаге воздуха. При хранении флюсы поглощают влагу воздуха и как следствие этого гидратируются с содержанием воды до 0,5 масс. %. Для устранения указанного недостатка предложен метод повышения влагостойкости фторидно-оксидных флюсов в котором технологическим совмещен процесс их карбонизации и грануляции. Проведенный термодинамический расчет метода и анализ полученных термодинамических данных позволил заключить, что проведение процесса карбонизации ( $P_{CO_2} = 0,101325$  МПа) в исследованном интервале температур возможно не для всех рассмотренных реакций. Оптимальные условия проведения карбонизации многокомпонентных производственных флюсов необходимо корректировать с учетом многообразия их фактического фазового состава. Проведены промышленные испытания способа получения флюсов, обеспечивающего повышение их влагостойкости при открытом хранении на воздухе на Никопольском заводе ферросплавов. Для реализации способа предложен новый вариант расположения трубы-сборника и корзины-приемника в системе технологического оборудования. Это позволило совместить процесс карбонизации с сухой грануляцией. Испытания показали эффективность способа применительно к производству фторидно-оксидных флюсов повышенной влагостойкости.

**Ключевые слова:** фторидно-оксидные флюсы, карбонизация, грануляция, гидратация, влагостойкость

**Вступление.** Известные флюсы при хранении поглощают влагу воздуха, в результате чего содержание в них воды может достигать 0,2...0,5 масс. %. В процессе изготовления флюса происходит образование различных кристаллических оксидных фаз, по большей части химически активных по отношению к влаге воздуха и как следствие этого флюсы гидратируются [1].

**Цель работы.** Разработка таких методов получения флюсов, которые обеспечивали бы повышение их влагостойкости при открытом хранении на воздухе. Для реализации цели работы необходимо разработать принципиальные основы возможных вариантов решения поставленной задачи.

**Термодинамический анализ процесса.** Принципиальный анализ предложенного метода показывает, что он позволяет вести обработку флюсов углекислым газом одновременно с их грануляцией и последующим охлаждением. Возможна так же обработка флюсов углекислым газом в смеси с инертными газами при различных давлениях. Рабочая атмосфера при проведении процесса может быть проточной, непроточной или циркуляционной. Снижение влагопоглотительной способности флюсов, полученных указанным путем, связано с поверхностной карбонизацией кристаллических фаз оксидов флюсов, алюминатов и силикатов по схемам



Полученные при этом карбонатные пленки не образуют кристаллогидратов (не гидратируются на воздухе) и предотвращают взаимодействие заключенных в них оксидов, алюминатов и силикатов с влагой воздуха.

Так как грануляция при температурах 1100 °С и ниже, то для этого необходимо было располагать значениями стандартных изменений Гиббса  $\Delta G_T^0$  в вы-

бранном интервале температур (573...1373 К) для указанных выше взаимодействий. Значения  $\Delta G_T^0$  вычислялись с помощью уравнений типа

$$\Delta G_T^0 = A + BT, \quad (4)$$

где  $A$  и  $B$  – коэффициенты, определенные с привлечением различных литературных данных [2].

Вычисленные значения коэффициентов  $A$  и  $B$  для процесса карбонизации по реакциям типа (1)...(3) позволили из соотношения

$$K_p = 1/P_{CO_2}^n, \quad (5)$$

где  $n$  – показатель степени, равный значению коэффициента в данном уравнении, определить значения  $P_{CO_2}$  для рассматриваемого интервала температур (573...1373 К).

Анализ полученных термодинамических данных позволил заключить, что проведение процесса карбонизации ( $P_{CO_2} = 0,101325$  МПа) в исследованном интервале температур возможно не для всех рассмотренных реакций, а лишь для тех в составе которых есть соединения:  $MgO \cdot 2Al_2O_3$ ,  $2CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ ,  $CaO \cdot 2Al_2O_3$ ,  $3CaO \cdot 2SiO_2$ . Реакции карбонизации по другим схемам в указанных условиях не протекают. Реакция с  $3CaO \cdot Al_2O_3$  при  $P_{CO_2} = 0,101325$  МПа идет только в интервале температур 573...973 К. Полученные результаты позволяют заключить, что некоторые реакции целесообразно проводить при повышенных давлениях, возможно даже при  $P_{CO_2} = 0,101325$  МПа. Очевидно, что и карбонизацию флюсов с целью понижения их влагопоглотительной способности, возможно, проводить как при повышенных давлениях, так и при давлении диоксида углерода меньше 0,101325 МПа. В целом же оптимальные условия проведения карбонизации многокомпонентных производственных флюсов необходимо корректировать с учетом многообразия их фактического фазового состава.

**Экспериментальные данные и их обработка.** Эти задачи, как, оказалось, возможно, решить только с помощью дополнительных лабораторных исследований, используя для этих целей различные марки флюсов промышленного производства. Для изучения процессов разработаны лабораторные установки, которые позволяли проводить обработку флюсов диоксидом углерода как при  $P_{CO_2} = 0,101325$  МПа, так и при повышенных давлениях [3,4].

Исследовано влияние высокотемпературной обработки в диоксиде углерода на влагопоглощительную способность флюсов ( $f$ ). С целью определения оптимальных условий проведения обработки карбонизацию вели при 473...1273 К и различных временных выдержках.

Анализ зависимости влагопоглощительных способностей флюсов, составы которых представлены в табл. 1, от температур и времени их обработки в осушенном  $CO_2$  позволил заключить, что наибольшему снижению влагопоглощительной способности способствует карбонизация флюсов в интервале 673...873 К. Для эффективного проведения карбонизации флюсов в указанном интервале температур достаточно 300 с выдержки в токе  $CO_2$ . Полученные прокаливанием в диоксиде углерода при 873 К и при такой же температуре прокаливании в аргоне пробы флюсов выдерживались на воздухе. Оказалось, что обработка флюсов диоксидом углерода значительно снижает их влагопоглощительную способность (для исследованных флюсов 1,5...2,0 раза).

**Таблица 1.** Марки и содержание основных компонентов флюсов

Марки флюсов	Содержание основных компонентов, масс. %				
	CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
АНФ-6	Основа	≤ 8,0	–	23-31	≤ 2,5
АНФ-25	50-60	10-15	10-15	12-20	2-7
АНФ-29	37-45	24-30	2-0	13-17	11-15
АН-291	10-20	20-28	17-27	35-45	≤ 2,5
БР-1*	33,3	33,3	–	–	33,3
БР-2*	33,3	33,3	–	33,3	–
БР-3*	40	10	5 CaCl <sub>2</sub>	10 LiF	25
БР-4*	–	50	10 CaCl <sub>2</sub>	5 LiF	35

\* – опытные флюсы

**Таблица 2.** Пределы предварительной гидратации ( $O_{гидр}$ ) и снижения влагопоглощительной способности ( $f$ ) флюсов в зависимости от вида их обработки

Марка флюса	Газовая фаза	Давление, Па	$Q_{гидр}$ , см <sup>3</sup> /100 г				$f$ , %
			Для параллельных опытов		Среднее		
АНФ-6	Ar	101325	55,3	55,1	55,2	55,2	–
		101325	36,5	36,8	36,2	36,5	34,2
	CO <sub>2</sub>	1013250	34,2	33,6	33,8	33,9	41,3
		2026500	–	–	–	–	–
АНФ-25	Ar	101325	57,7	57,9	57,6	57,8	–
		101325	31,2	32,1	30,6	31,3	45,9
	CO <sub>2</sub>	1013250	27,9	29,6	28,9	28,8	50,2
		2026500	–	–	–	–	–
АНФ-29	Ar	101325	29,5	26,4	–	27,9	–
		101325	19,7	21,6	–	20,7	45,9
	CO <sub>2</sub>	1013250	9,9	8,7	8,9	9,3	66,6
		2026500	34,9	28,8	36,2	33,3	77,6
АН-291	Ar	101325	20,0	22,1	–	22,1	–
		101325	15,7	11,4	–	13,6	35,5
	CO <sub>2</sub>	1013250	8,7	8,6	–	8,65	59,5
		2026500	8,6	6,4	–	7,5	64,5
БР-1	Ar	101325	24,7	26,0	24,9	25,2	–
		101325	12,9	18,2	15,8	15,6	38,1
	CO <sub>2</sub>	1013250	12,8	10,0	16,2	13,0	48,4
		2026500	25,7	26,6	28,1	26,8	–
БР-2	Ar	101325	30,2	31,1	28,7	30,0	–
		101325	22,1	19,3	–	20,7	31,1
	CO <sub>2</sub>	1013250	16,2	13,8	–	15,0	50,0
		2026500	13,7	12,3	12,5	12,8	57,2
БР-3	Ar	101325	27,3	27,1	27,2	27,2	–
		101325	18,3	17,9	17,1	17,8	34,7
	CO <sub>2</sub>	1013250	12,1	8,9	–	10,5	61,4
		2026500	12,0	7,8	–	9,9	63,6
БР-4	Ar	101325	25,8	25,1	24,6	25,2	–
		101325	17,4	17,2	16,7	17,1	32,3
	CO <sub>2</sub>	1013250	13,3	13,2	12,2	12,9	48,8
		2026500	8,8	7,8	–	8,3	67,1

Карбонизация при повышенном давлении углекислого газа существенно изменяет пределы предварительной гидратации флюсов. В табл. 2 приведены результаты исследований влияния карбонизации, проведенной при различных давлениях, на влагопоглощительную способность ( $f$ ) некоторых стандартных и опытных флюсов.

Так, для флюса АН-291 карбонизация при 101325 Па  $\text{CO}_2$  снижает влагопоглощительную способность на 35,5 %, а при 1013250 Па  $\text{CO}_2$  – на 59,7 %. При дальнейшем повышении  $P_{\text{CO}_2}$  до 2026500 Па величина хотя существенно и не меняется, но остается очень высокой (64,5 %). Менее однозначным являются результаты по флюсам АНФ-29 и БР-1, хотя переход от  $P_{\text{CO}_2} = 101325$  Па характеризуется изменением понижения влагопоглощительной способности соответственно от 25,7 до 66,7 % и от 38,1 до 48,4 %. Аналогичная картина наблюдается для флюсов АНФ-6 и АНФ-25, хотя с более меньшим снижением их влагопоглощительной способности. Влагопоглощительная способность опытных флюсов БР-2, БР-3 и БР-4, которые имеют малую водородопроницаемость [3,4], примерно одинаковая. Уменьшение влагопоглощительной способности флюсов можно объяснить содержанием основных компонентов, а именно уменьшением содержания основных оксидов. Что касается очень низких значений при переходе к карбонизации при 2026500 Па, то для их осмысления и объяснения необходимо привлечение методов физико-химического анализа для уточнения фазового состава образцов карбонизированных флюсов. В целом, как показали результаты анализов, кар-

бонизацию флюсов, как при повышенных давлениях, так и при давлении диоксида углерода 101325 Па, следует признать эффективным путем снижения их влагопоглощительной способности.

В производственных условиях Никопольского завода ферросплавов проведены промышленные испытания способа получения флюсов, обеспечивающего повышение их влагостойкости при открытом хранении на воздухе. В качестве объектов исследования были выбраны флюсы АНФ-6, АНФ-29 и АНФ-25, содержащие в своем составе до 30 % оксидов кальция и магния. Выплавка флюсов производилась в трехфазных печах СКБ-6063 мощностью 2,5 МВт. Расплавленный флюс гранулировали потоком сжатых газов. Для использования остаточного тепла массы гранулированного флюса карбонизацию осуществляли в некотором ограниченном объеме корзины-приемника с помощью специальной трубы-сборника, которая представляет собой стальную трубу, заканчивающуюся в верхней части стальной воронкой, способствующей лучшему попаданию гранул внутрь. В нижней части трубы-сборника вварена газоподводящая трубка с серией мелких отверстий, обращенных к днищу во избежание их забивания. Схема расположения трубы-сборника и корзины-приемника в системе технологического оборудования изображена на рисунке. Подача диоксида углерода в трубу-сборник и в днище корзины-приемника сквозь перфорированные отверстия начиналась перед выпуском флюса с целью предварительного вымывания воздуха и продолжалась в течение нескольких часов до полного охлаждения всей массы гранул.

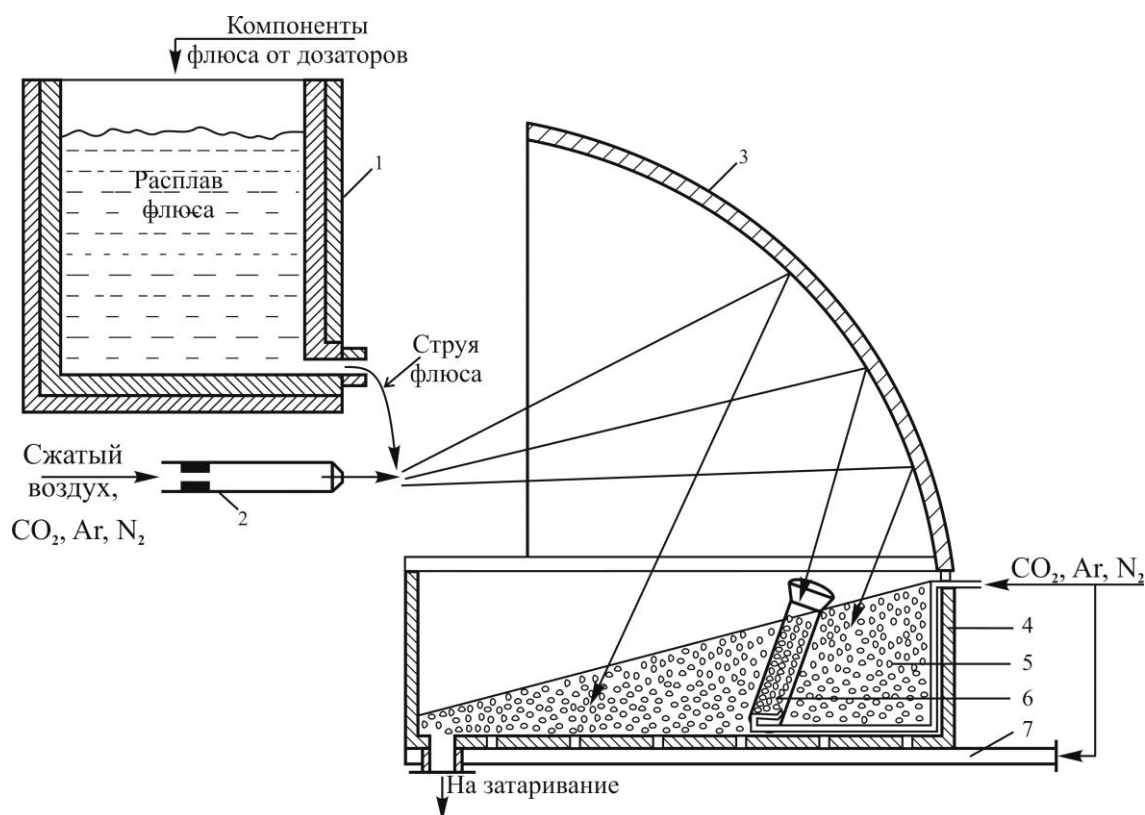


Рисунок. Схема расположения трубы-сборника в системе технологического оборудования и перфорированных отверстий в днище корзины-приемника: 1 – трехфазная печь; 2 – форсунка; 3 – экран; 4 – корзина-приемник; 5 – слой гранулированного флюса; 6 – труба-сборник; 7 – подача газов в днище корзины-приемника сквозь перфорированные отверстия

Отбор проб осуществляли в трех точках: из струи расплава, из слоя флюса в корзине-приемнике и из трубы-сборника. Это давало возможность сопоставить данные о содержании водорода в гидратированных пробах после проведения карбонизации с водородосодержанием гидратированных, но предварительно не карбонизированных частей флюса той же плавки и с исходными значениями ( $H$ ) в жидком флюсе. Из струи расплава отбор производился с помощью специального механического пробоотборника, обеспечивающего получение застеклованных негидратирующихся проб в виде пластинок. Пробы застеклованных флюсов до анализа хранились в специальном герметичном эксикаторе. Пробы гранулированных флюсов (для обеспечения протекания процесса гидратации) хранились на воздухе в течение двух недель. В табл. 3 приведен состав шихты некоторых промышленных флюсов для проведения плавки и грануляции флюса. Температура струи жидкого флюса в момент

его выпуска составляла 1853...1823 К. Результаты анализа проб, взятых в различных плавках, на содержании водорода и снижение влагопоглощательной способности ( $f$ ) гранулированных флюсов после их гидратации представлены в табл. 4. Как следует, гранулированные флюсы подвергались гидратации, в результате чего содержание водорода в них увеличилось по сравнению с исходным содержанием.

Исследовано в лабораторных условиях влияние высокотемпературной обработки в диоксиде углерода на влагопоглощательную способность флюсов ( $f$ ). С целью определения оптимальных условий проведения обработки карбонизацию вели при 473...1273 К и различных временных выдержках. Оказалось, что обработка стандартных промышленных и опытных флюсов диоксидом углерода значительно снижает их влагопоглощательную способность (для исследованных флюсов 1,5...2,0 раза).

Таблица 3. Состав шихты промышленных флюсов

Марка флюса	Состав шихты флюсов, кг				
	Флюоритовый концентрат	Глинозем	Негашеная известь	Магнезит каустический	Кварцевый песок
АНФ-25	2100	400	170	400	70
АНФ-6	1800	900	400	–	60
АНФ-29	1400	400	700	80	320

Прежде чем приступить к обсуждению полученных данных, следует принять во внимание и результаты анализа части тех проб гранулированного, но не карбонизированного в цеховых условиях флюса (отобранных из корзины-приемника), которые затем подвергались карбонизации в лабораторных условиях при 873 К и атмосферном давлении  $CO_2$ . Их анализу предшествовала также выдержка на воздухе. С учетом данных о существенном снижении влагопоглощательной спо-

собности этих же флюсов после их карбонизации в лабораторных условиях представлены в табл. 4. В таблице 5 представлены результаты промышленных испытаний. Основной причиной отсутствия высокого положительного результата карбонизации в цеховых условиях по флюсу АНФ-29 и незначительного эффекта по флюсу АНФ-25 и АНФ-6, может быть объяснена, прежде всего, низкой температурой гранул, омываемых диоксидом углерода в трубе-сборнике.

Таблица 4. Содержание водорода ( $H$ ) и снижение влагопоглощательной способности  $f$  флюсов в зависимости от вида их обработки в лабораторных условиях

Марка флюса	Газовая фаза	Значения ( $H$ ), $cm^3/100\ g$			
		Данные параллельных опытов		Средние	$\Delta f, \%$
АНФ-6	Ar	55,1	55,2	55,2	–
	$CO_2$	36,8	36,2	36,5	34,2
АНФ-25	Ar	58,0	57,6	57,8	–
	$CO_2$	32,1	30,6	31,3	45,9
АНФ-29	Ar	35,1	33,4	34,3	–
	$CO_2$	7,5	7,9	7,7	77,6

Согласно замерам, проведенным в этом сборнике с помощью хромель-алюмелевых термопар на различных уровнях, максимальная температура там не превышала 523 К и в течение 180 с после заполнения флюсом снижалась до 323 К.

Поскольку предварительные лабораторные исследования и термодинамический анализ указывали на необходимость проведения карбонизации в условиях достаточно высоких температур, была предпринята попытка совместить процесс карбонизации с сухой грануляцией. Для исследований были использованы флюсы АНФ-6 и АНФ-25. Оказалось, что процесс их карбонизации в трубе-сборнике протекал, очевидно, более интенсивно. Влагопоглощательная способность

флюса АНФ-6 в результате карбонизации (процесс осуществлялся в трубе-сборнике) была снижена на АНФ-25 на 16,4 %, АНФ-6 на 24,1 % а АНФ-29 на 31,5 %. Определенную роль сыграла температура в трубе-сборнике, которая, оставалась в течение  $36 \cdot 10^2$  с в пределах 873...573 К. Низкие результаты совместного процесса карбонизации и грануляции можно, очевидно, объяснить двумя факторами: очень высокой температурой расплава и недостаточным количеством содержащегося в смеси углекислого газа. В целом же экспериментально подтверждена эффективность способа применительно к производству флюсов АНФ-6, АНФ-25 и АНФ-29.

**Таблица 5.** Содержание водорода (H) и снижение влагопоглощительной способности  $f$  флюсов в зависимости от условий их получения

Марка флюса	Условия получения	Значения (H), см <sup>3</sup> /100 г			
		Данные параллельных опытов	Средние	$\Delta f$ , %	
АНФ-6	Застеклованные	17,9	17,7	17,8	–
	Не карбонизированные	54,9	53,9	54,5	–
	Карбонизация в трубе-сборнике	41,8	40,8	41,3	24,1
	Грануляция-карбонизация смесью воздуха и CO <sub>2</sub>	56,2	55,1	55,7	–
АНФ-25	Застеклованные	27,3	27,1	27,2	–
	Не карбонизированные	53,8	54,6	54,2	–
	Карбонизация в трубе-сборнике	45,4	45,2	45,3	16,4
	Грануляция-карбонизация смесью воздуха и CO <sub>2</sub>	54,3	58,2	56,3	–
АНФ-29	Застеклованные	35,1	33,4	34,3	–
	Не карбонизированные	45,3	43,5	44,4	–
	Карбонизация в трубе-сборнике	30,3	29,9	30,1	31,5
	Грануляция-карбонизация смесью воздуха и CO <sub>2</sub>	45,7	43,4	44,5	–

**Выводы.** Предложен метод повышения влагостойкости фторидно-оксидных флюсов в котором технологическим совмещен процесс их карбонизации и грануляции. Проведенный термодинамический расчет и анализ полученных термодинамических данных позволил заключить, что проведение процесса карбонизации ( $P_{CO_2} = 0,101325$  МПа) в исследованном интервале температур возможно не для всех рассмотренных реакций. Оптимальные условия проведения карбонизации многокомпонентных производственных флюсов необходимо корректировать с учетом многообразия их факти-

ческого фазового состава. Проведены промышленные испытания способа получения флюсов, обеспечивающего повышение их влагостойкости при открытом хранении на воздухе на Никопольском заводе ферросплавов. Для реализации способа предложен новый вариант расположения трубы-сборника и корзины-приемника в системе технологического оборудования. Это позволило совместить процесс карбонизации с сухой грануляцией. Испытания показали эффективность способа применительно к производству фторидно-оксидных флюсов повышенной влагостойкости.

#### ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES TRANSLATED AND TRANSLITERATED)

- Новохатский И.А. Водород в процессах электрошлакового переплава сталей: [монография] / И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов, В.В. Брем – Одесса: Астропринт, 1997. – 212 с.  
*Novohatskiy I.A. Vodород v protsessah elektroshlakovogo pereplava staley: [monografiya] / I.A. Novohatskiy, V.Ya. Kozhukhar, O.N. Romanov, V.V. Brem – Odessa: Astroprint, 1997. – 212 s.*
- Термохимические свойства неорганических веществ: справочник. – М.: Атомиздат, 1965. – 460 с.  
*Termohimicheskie svoystva neorganicheskikh veschestv: spravochnik [Thermochemical properties of inorganic substances: a handbook]. – M.: Atomizdat, 1965. – 460 s.*
- Брем В.В. Повышение влагостойкости фторидно-оксидных флюсов / В.В. Брем, В.Я. Кожухарь, И.В. Дмитренко // Труды Одес. политехн. ун-та. – 2009. – Вып. 2(32). – С. 197- 204.  
*Brem V.V. Povyishenie vlagostoykosti ftoridno-oksidnykh flyusov [Increased moisture resistance fluoride oxide fluxes] / V.V. Brem, V.Ya. Kozhukhar, I.V. Dmitrenko // Trudyi Odes. politehn. un-ta. – 2009. – Vyip. 2(32). – S. 197- 204.*
- Брем В.В. Разработка технологии получения флюсов повышенной влагостойкости / В.В. Брем, В.Я. Кожухарь, И.В. Дмитренко // Вісник Нац. техн. унів-ту «ХПІ». Збірник наукових праць. «Хімія, хімічна технологія та екологія». – Харків: НТУ «ХПІ». – 2009. – №40. – С. 162-168.  
*Brem V.V. Razrabotka tehnologii polucheniya flyusov povyishennoy vlagostoykosti [Development of technology for increased moisture resistance fluxes] / V.V. Brem, V.Ya. Kozhukhar, I.V. Dmitrenko // Visnik Nats. tehn. univ-tu «HPI». Zbirnik naukovih prats. «Himiya, himichna tehnologiya ta ekologiya». – Harkiv: NTU «HPI». – 2009. – #40. – S. 162-168.*

#### **Brem V.V., Kozhukhar V.Ya, Dmitrenko I.V., Buga S.P. Technological features of production of moisture fluxes**

**Abstract.** The existing technology of manufacturing fluxes leads to the formation of various crystalline oxide phases which are chemically active towards the moisture of air. When storing fluxes absorb moisture of air and as a consequence hydrate with water content up to 0.5 mass. %.

To eliminate this drawback the method of increase of water-resistance of fluoride-oxide fluxes in which technologically combined the processes of carbonization and granulation was proposed. Conducted thermodynamic calculation of the method and the analysis of the obtained thermodynamic data allowed to conclude that the holding of the carbonization process ( $P_{CO_2} = 0,101325$  МПа) in the investigated temperature range is possible not for all considered reactions. Optimal conditions for carbonization of multicomponent production fluxes must be adapted to the diversity of their actual phase composition.

Conducted industrial tests of the method of obtaining of fluxes, providing the increase of their water-resistance with open storage on the air at the Nikopol ferroalloys plant. To implement the method was proposed a new variant of layout of the pipe-collector and basket-receiver in the system of technological equipment. This enabled to combine the process of carbonization with dry granulation. Tests have shown the efficiency of a method in application to the manufacture of fluoride-oxide fluxes of increased water-resistance.

**Keywords:** fluoride-oxide fluxes, carbonization, granulation, hydration, water-resistance