

За 45 хвилин ступінь відстоювання завісей без флокулянтів становив лише 16,8 %.

Дані табл. 1 показують, що всі флокулянти володіють високими флокулюючими властивостями і їх можна рекомендувати для впровадження у виробництво, але найбільш ефективним все-таки є сополімер акриламіда з гідрохлоридом диметиламіноетилметакрилата і препарат КОМЕТА.

30 хвилин відстоювання достатньо для ефективної очистки стічних вод.

Дослідження показали, що водорозчинні високомолекулярні полімерні сполуки можуть бути використані для прискорення відстоювання дисперсних систем у содовому виробництві.

**Список літератури:** 1. *Проскуряков В.А.* Очистка сточных вод в химической промышленности / *В.А. Проскуряков, Л.И. Шмидт.* – Л.: Химия, 1977. – 464 с. 2. *Подосіткін П.А.* Очистка стічних вод після промивки електрофільтрів вапняних печей / *П.А. Подосіткін, А.І. Посторонко, А.П. Гризоду* // Хімічна промисловість. – 1963. – № 3. – С. – 82 – 84. 3. *Посторонко А.І.* Очистка стічних вод після промивки електрофільтрів вапняних печей / *А.І. Посторонко* // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2009. – № 5/5(41). – С. 49 – 51. 4. *Вейцер Ю.И.* Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / *Ю.И. Вейцер, Д.М. Мици.* – М.: Стройиздат, 1984. – 202 с. 5. *Марченков В.А.* Полиакриламидные флокулянты / [*В.А. Марченков, А.А. Баран, Е.А. Бектуров, Г.В. Булидорова*]. – Казань.: Изд-во КГТУ, 1998. – 288 с.

*Надійшла до редколегії 20.10.11*

УДК 620.16+66.022

**В.В. БРЕМ**, канд. хім. наук, доц., ОНПУ, Одеса,

**В.Я. КОЖУХАР**, докт. техн. наук, проф., ОНПУ, Одеса,

**І.В. ДМИТРЕНКО**, аспірант, ОНПУ, Одеса,

**С.П. БУГА**, ст. викладач, ОНПУ, Одеса

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ВОЛОГОПОГЛИНАЛЬНОЇ ЗДАТНОСТІ КАРБОНІЗОВАНИХ ФЛЮСІВ**

Для вибору оптимальних умов підвищення вологостійкості фторидно-оксидних флюсів проведено термодинамічний аналіз реакцій карбонізації деяких алюмініатів і силікатів, що входять до складу ряду промислових композицій флюсів. За допомогою лабораторних досліджень вирішене завдання вибору оптимальних умов проведення карбонізації флюсів і корегування їх складу з урахуванням різноманіття фактичного фазового складу.

Для выбора оптимальных условий повышения влагостойкости фторидно-оксидных флюсов проведен термодинамический анализ реакций карбонизации некоторых алюминатов и силикатов, которые входят в состав ряда промышленных композиций флюсов. С помощью лабораторных исследований решена задача выбора оптимальных условий проведения карбонизации флюсов, и корректирования их состава с учетом многообразия фактического фазового состава.

For the choice of optimum terms of increase of moisture resistance of fluoride-oxide fluxes the thermodynamics analysis of reactions of carbonating of some aluminates and a silicate, entering in the complement of row of industrial fluxes of compositions is conducted. By laboratory researches the task of choice of optimum terms of lead through of carbonating and adjustment of their composition is decided taking into account the variety of actual phase composition.

Особливості гідратації й дегідратації ряду модельних сплавів системи  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  досліджено в роботі [1].

Показано, що вологопоглинальна здатність флюсів обумовлена тільки гідратацією кристалічних оксидних фаз, що містяться в них.

Особливо велике поглинання води з повітря для флюсів, що містять оксид кальцію. Виявлено також за допомогою методів ДТА й ДТГА, що вода, поглинена флюсами, зв'язана в різних формах.

Найбільш інтенсивному видаленню води із флюсів відповідають різні форми її поглинання при гідратації й температурні інтервали. Природа різних форм води, що зв'язується флюсами, спеціально не уточнювалась й не досліджувалась. Вони стверджують, що мінімальні температури прожарювання флюсів залежно від їхнього складу лежать у межах 973...1273 °С.

Вивчення стану води у флюсах дозволяє відкоригувати їхні склади, структуру й щільність гранул, температури прожарювання перед уживанням.

Як об'єкти дослідження були використані флюси марок АНФ-1, АНФ-6, АНФ-7, АНФ-25, АНФ-29, «Бисра» і АН-291 виробництва Нікопольського заводу феросплавів. Це флюси сухої грануляції, отримані дробленням струменя фторидно-оксидного розплаву стисненим повітрям.

Відомі флюси, які одержують сплавом шихтових компонентів в електричних печах з наступною грануляцією розплаву інертними або активними газами, при зберіганні поглинають вологу повітря, у результаті чого зміст у них води може досягати 0,2...0,5 мас. % [1].

При затвердінні флюсу в процесі відбувається утворення різних кристалічних оксидних фаз, по більшій частині хімічно активних стосовно вологи повітря. Внаслідок цього флюси гідратуються.

У зв'язку із цим нами ставилося завдання розробки таких методів одержання флюсів, які забезпечували б підвищення їхньої вологостійкості при ві-

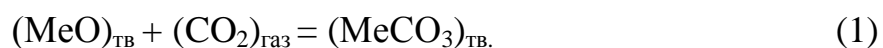
дкритому зберіганні на повітрі. Із цією метою нами розроблені принципові основи двох можливих варіантів рішення поставленого завдання.

Один із запропонованих нами методів підвищення вологостійкості флюсів пов'язаний з додатковою карбонізацією флюсових гранул. По цьому методу здійснюється попереднє сплавлення шихтових компонентів, наступне охолодження розплаву, дроблення сплаву (або грануляція), а потім, з метою зниження вологопоглинальної здатності флюсів (при зберіганні на повітрі), проводиться обробка останніх осушеним вуглекислим газом при температурах 573...1373 К і парціальним тиском діоксиду вуглецю в газовій фазі 0,005...1,013 МПа.

Принциповий аналіз запропонованого методу показує, що він дозволяє вести обробку флюсів вуглекислим газом одночасно з їхньою грануляцією й наступним охолодженням.

Можлива також обробка флюсів вуглекислим газом у суміші з інертними газами при різних тисках. Робоча атмосфера при проведенні процесу може бути проточною, непроточною або циркуляційною.

Зниження вологопоглинальної здатності флюсів, отриманих зазначеним шляхом, пов'язане з поверхневою карбонізацією кристалічних фаз оксидів флюсів за схемою:

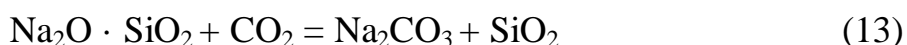
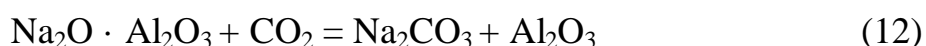
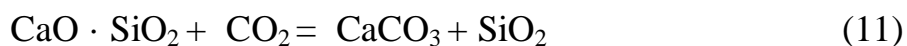
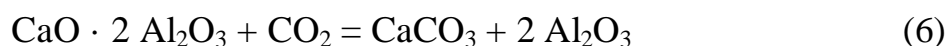
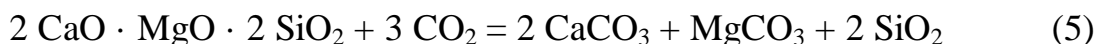
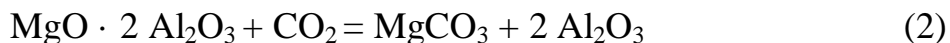


Карбонатні плівки при цьому не утворюють кристалогідратів (не гідратуються на повітрі) і запобігають взаємодії включених до складу оксидів з вологою повітря.

Можна припустити, що розглянутий метод можна застосовувати не тільки для фторидно-оксидних флюсів, але й для більшості флюсів і шлаків на основі інших сольових і оксидних сполук (зокрема, хлоридно-оксидних), які одержуються як при дробленні твердих розплавів або спіків, так і шляхом грануляції розплавів. Результати випробувань цього методу, наведені нижче, дозволяють укласти, що пропонований спосіб має достатню ефективність і може бути здійснений на практиці порівняно простими технічними засобами.

Для вибору оптимальних умов підвищення вологостійкості фторидно-оксидних флюсів виявилось необхідним провести термодинамічний аналіз реакцій карбонізації деяких алюмінатів і силікатів, що входять до складу ряду промислових флюсів композицій. Для такого роду аналізу необхідно було

мати у своєму розпорядженні значення стандартних змін Гібса  $\Delta G_T^0$  в обраному інтервалі температур (573...1273К) для наступних взаємодій:



Значення  $\Delta G_T^0$  обчислювалися за допомогою рівнянь типу

$$\Delta G_T^0 = A + BT, \quad (16)$$

де А і В – коефіцієнти, які визначені із залученням різних літературних даних [2 – 4].

Обчислені значення коефіцієнтів А и В для процесу карбонізації по реакціях (2) – (15), а за допомогою розрахованих значень стандартних змін Гібса  $\Delta G_T^0$  були знайдені значення  $K_P$  для різних температур

$$\lg K_P = \Delta G_T^0 / 2,3RT, \quad (17)$$

Отримані дані по константі рівноваги дозволили зі співвідношення

$$K_P = 1 / P_{CO_2}^n, \quad (18)$$

де n – показник ступеня, визначити значення  $P_{CO_2}$  для розглянутого інтервалу температур (573...1273К).

Розраховані значення рівноважних  $P_{CO_2}$  наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Рівноважні значення  $P_{CO_2}$  при різних температурах для реакцій карбонізації (2) ÷ (15)

Номер реакції	Значення $P_{CO_2}$ (МПа) при різних температурах, К							
	573	673	773	873	973	1073	1173	1273
(2)	$6 \cdot 10^{-97}$	$1 \cdot 10^{-82}$	$3 \cdot 10^{-72}$	$3 \cdot 10^{-64}$	$6 \cdot 10^{-58}$	$9 \cdot 10^{-53}$	$2 \cdot 10^{-48}$	$1 \cdot 10^{-44}$
(3)	69	421	1313	4546	10345	20214	35210	56195
(4)	$5,0 \cdot 10^{17}$	$1,7 \cdot 10^{17}$	$1,4 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{13}$	$4,5 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^{13}$	$4,7 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^{12}$
(5)	$8,0 \cdot 10^{-14}$	$7,0 \cdot 10^{-15}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	$2,6 \cdot 10^{-16}$	$8,5 \cdot 10^{-17}$	$3,4 \cdot 10^{-17}$	$1,6 \cdot 10^{-17}$	$8,4 \cdot 10^{-16}$
(6)	$3 \cdot 10^{-144}$	$4 \cdot 10^{-120}$	$3 \cdot 10^{-102}$	$2 \cdot 10^{-88}$	$2 \cdot 10^{-77}$	$2 \cdot 10^{-68}$	$3 \cdot 10^{-61}$	$5 \cdot 10^{-55}$
(7)	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,7	3,7	14,9
(8)	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,13	0,6	2,1
(9)	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
(10)	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-1}$	0,1	0,2
(11)	$3,0 \cdot 10^{23}$	$3,0 \cdot 10^{24}$	$1,7 \cdot 10^{25}$	$6,2 \cdot 10^{25}$	$2,0 \cdot 10^{26}$	$4,0 \cdot 10^{26}$	$8,0 \cdot 10^{26}$	$1,5 \cdot 10^{27}$
(12)	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$
(13)	6	62	342	1279	3645	8541	17286	31461
(14)	$1,2 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^7$	$3,8 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^8$	$1,2 \cdot 10^9$	$4,1 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^{10}$	$2,7 \cdot 10^{10}$
(15)	$4,0 \cdot 10^{71}$	$1,0 \cdot 10^{61}$	$1,6 \cdot 10^{52}$	$1,2 \cdot 10^{47}$	$1,8 \cdot 10^{42}$	$2,2 \cdot 10^{38}$	$1,3 \cdot 10^{35}$	$2,3 \cdot 10^{32}$

Аналіз отриманих термодинамічних даних дозволив укласти, що проведення процесу карбонізації ( $P_{CO_2} = 0,1013$  МПа) у дослідженому інтер-

валі температур можливо не для всіх розглянутих реакцій, а лише для (2), (5), (6) і (9). Реакції карбонізації за схемами (3), (4), (11), (13), (14), і (15) у зазначених умовах не протікають.

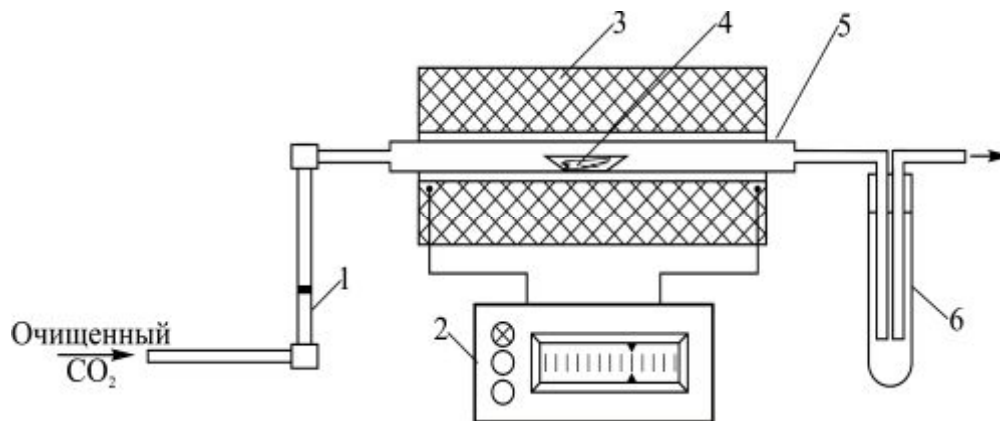
Реакція (7) при  $P_{CO_2} = 0,1013$  МПа йде тільки в інтервалі температур 573...973 К, реакція (12) – в інтервалі 573...1273 К.

Отримані результати дозволяють укласти, що деякі із зазначених реакцій доцільно проводити при підвищених тисках, протікання інших можливо навіть при  $P_{CO_2} = 0,1013$  МПа. Очевидно, що й карбонізацію флюсів з метою зниження їх вологопоглинальної здатності можливо проводити як за підвищеними тисками, так і за тиском діоксиду вуглецю менше 0,1013 МПа.

У цілому ж оптимальні умови проведення карбонізації багатоконпонентних виробничих флюсів необхідно коректувати з урахуванням різноманіття їх фактичного фазового складу і можливо вирішити тільки за допомогою додаткових лабораторних досліджень.

Для вивчення процесів карбонізації нами було розроблено лабораторні установки, які дозволили проводити обробку флюсів діоксидом вуглецю як при  $P_{CO_2} = 0,1013$  МПа, так і за підвищеними тисками.

Схема установки для одержання флюсів, карбонізованих при  $P_{CO_2} = 0,1013$  МПа, наведена на рис. 1.



- 1 – ротаметр; 2 – регулятор температури; 3 – піч; 4 – корундовий човник із флюсом;  
5 – кварцова реакційна трубка; 6 – розчин лугу для поглинання HF

Рис. 1. Схема установки для проведення карбонізації при  $P_{CO_2} = 0,1013$  МПа

Використовуваний у процесі карбонізації вуглекислий газ попередньо осушувався, проходячи через посудини із силікагелем.

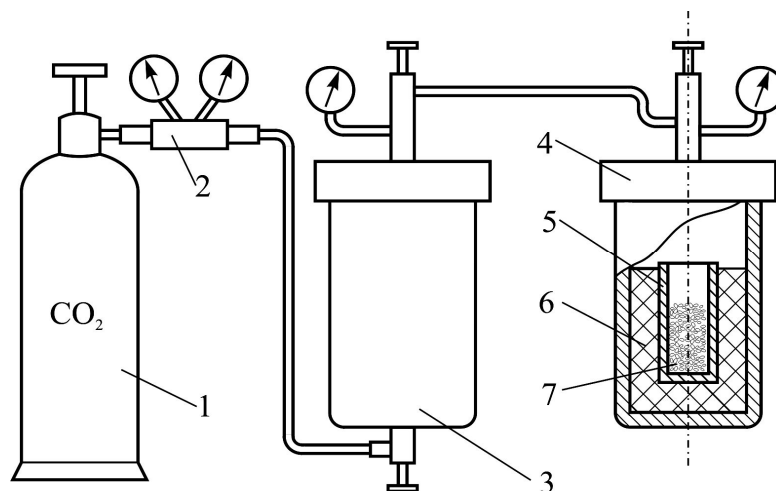
Власне процес карбонізації проводився у кварцовій трубці діаметром 0,03 м. Щодо ізометричної зони печі трубка встановлювалася таким чином, щоб можливо було виводити з робочої зони для охолодження човник без розгерметизації установки.

Порядок операцій був наступним.

У ретельно промиту вуглекислим газом реакційну трубку, нагріту до заданої температури, через 180 с вводився човник зі зразком флюсу. Витрата газу при цьому становила 2 л/хв ( $333,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}$ ). По закінченні витримки зразок виводився з гарячої зони печі, прохолоджувався до кімнатної температури й витягався з установки. Негайно ж (для фіксування вихідної ваги зразка) проводилося його зважування з точністю до  $1 \cdot 10^{-4} \text{ г}$ .

Надалі за прийнятою програмою здійснювався систематичний контроль ваги зразка в процесі його гідратації на відкритому повітрі.

Крім того, у роботі була почата й спроба вивчити процес карбонізації флюсів за підвищеними тисками діоксиду вуглецю, оскільки підвищення тиску в системі повинне сприяти карбонізації більшого числа складних оксидних фаз. У цьому варіанті методики наважка флюсу масою 20 г спочатку дегазувалася протягом 180 с у потоці осушеного вуглекислого газу при  $P_{\text{CO}_2} = 0,1013 \text{ МПа}$  й 1123 К. Потім човник з наважкою прямо з печі скидався в автоклав (рис. 2).



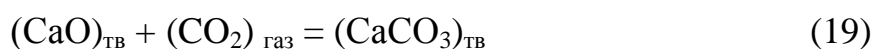
- 1 – балон з вуглекислотою; 2 – редуктор; 3 – сталевий автоклав із силікагелем;  
4 – сталевий робочий автоклав; 5 – корундовий тигель;  
6 – засипання з оксиду алюмінію; 7 – флюс

Рис. 2. Схема установки для проведення карбонізації при підвищених тисках  $P_{\text{CO}_2}$

Витримка флюсу в автоклаві тривала 360 с. За цей час, звичайно, температура флюсу знижувалася від 1123 К до кімнатної температури. Після повного охолодження флюс витягався з автоклава й залишався на повітрі для звичайної гідратації. Контроль за гідратуємністю отриманих у такий спосіб проб здійснювався за допомогою газового аналізу [1].

Раніше нами було показано, що поглинання води з повітря особливо велике для флюсів, що містять у значних кількостях оксид кальцію. Тому перш ніж приступитися до вивчення впливу процесу карбонізації флюсів на їх вологопоглинальну здатність, нами була проведена серія дослідів по зниженню вологопоглинальної здатності оксиду кальцію. Як об'єкт дослідження був узятий оксид кальцію марки ч.д.а. різної дисперсності. Вихідні проби оксиду кальцію (фракції 0,4...0,8 мм і 0,8...1,5 мм) витримувались на повітрі при кімнатній температурі й відносній вологості 60...70 % протягом десяти діб, після чого аналізувалися на вміст в них воденьвмісних газів за допомогою аналітичної установки. Вихідний вміст воденьвмісних газів в обох фракціях було приблизно однаковим. Потім частина проби оксиду кальцію (фракції 0,4...0,8 мм і 0,8...1,5мм) дегазувалася в потоці осушеного аргону марки «А» протягом 180 с при температурі 873 К, після чого прохолоджувалася в тій же атмосфері до кімнатної температури.

Друга частина проб оксиду кальцію (фракція 0,4...0,8 мм і 0,8...1,5 мм) дегазувалася, а потім карбонізувалася у потоці осушеного діоксиду вуглецю в тому же температурному режимі з тією же витримкою й наступним охолодженням. Потім отримані проби витримувались на повітрі (при кімнатній температурі й вологості 60...70 %) протягом десяти діб. Після закінчення зазначеного строку витримки вміст воденьвмісних газів у пробах, оброблених як в осушеному аргоні, так і в CO<sub>2</sub>, досягало постійних значень. Виявилося, що гідратованість оксиду кальцію, дегазованого в аргоні, при витримці у вологому повітрі досягає вихідного рівня (табл. 2). В оброблених вуглекислим газом пробах оксиду кальцію цей показник значно знижений (табл. 2), що дозволило зробити висновок про те, що обробка оксиду кальцію вуглекислим газом підвищує його вологостійкість. Очевидно, відзначене є наслідком протікання взаємодії



У результаті утворення зовнішньої карбонатної плівки, інертної до вологи повітря, і знижується вологопоглинальна здатність препарату. Треба, так

само відзначити, що більш дисперсна фракція оксиду кальцію більшою мірою піддалася карбонізації, і вологопоглинальна здатність її зменшилася більшою мірою.

Таблиця 2

Межі гідратації ( $Q_{\text{гдр}}$ ) і зниження вологопоглинальної здатності ( $f$ ) залежно від виду обробки й фракційного складу оксиду кальцію

Розмір фракції, мм	Газова фаза	$Q_{\text{гдр}}, \text{см}^3/100 \text{ г}$				$f, \%$
		Дані паралельних дослідів			Середні	
0,4...0,8	Ar	899,7	880,2	881,0	887,0	0,0
0,8...1,5		878,0	890,7	879,0	882,0	0,0
0,4...0,8	CO <sub>2</sub>	88,0	87,2	86,7	87,3	90,1
0,8...1,5		68,6	72,0	70,2	70,3	92,1

Для вивчення впливу процесу карбонізації вологостійкість складних оксидів у лабораторних умовах був спеціально синтезований алюмінат кальцію сполуки  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Для одержання зазначеної сполуки була обрана суміш із трьох еквівалентів карбонату кальцію й одного еквівалента оксиду алюмінію. Отриману суміш при температурі 1653 К у потоці осушеного аргону обпалювали в печі Таммана. Випал здійснювався в чотири прийоми із тривалістю витримки при кожному випалі по 1800 с і з ретельними проміжними перетиранням спіків. Остаточне охолодження спіка вели повільно до 1273 К, при цьому спад температури становило 3,5 К/хв, потім піч виключали, і зразки піддавали подальшому охолодженню до повного остигання. Отриманий зразок був розділений на дві частини, одна й з яких перебувала на повітрі протягом 10 діб, а друга частина проби була додатково оброблена в осушеному діоксиді вуглецю при температурі 873 К протягом 180 с і потім охолоджена в тій же атмосфері. Карбонізовану частину проби витримували протягом 10 діб на повітрі. Отримані за двома варіантами проби  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  були проаналізовані на вміст у них воденьвмісних газів. Результати наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Межі попередньої гідратації ( $Q_{\text{гдр}}$ ) і зниження вологопоглинальної здатності ( $f$ ) залежно від обробки

Розмір фракції, мм	Газова фаза	$Q_{\text{гдр}}, \text{см}^3/100 \text{ г}$				$f, \%$
		Дані паралельних дослідів			Середні	
0,4...0,8	Ar	360,3	355,6	361,9	359,3	–
	CO <sub>2</sub>	76,9	78,5	80,0	78,5	78,2

На підставі отриманих результатів можна укласти, що така обробка даного алюмінату кальцію  $\text{CO}_2$  сприяла значному зниженню його вологопоглинальної здатності, оскільки  $Q_{\text{гидр}}$  карбонізованої проби нижче, ніж у тієї частини проби, що не піддалася додатковій обробці. Додаткові відомості про особливості гідратації досліджених зразків  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  отримані при вивченні термодинамічних кривих дегазації їх у потоці осушеного аргону.

Відмінною особливістю методики вивчення термодинамічних характеристик є спостереження за процесом при безперервному нагріванні дослідного зразка від кімнатної температури до  $1273\text{...}1373\text{ K}$  ( $1000\text{...}1100\text{ }^\circ\text{C}$ ) з постійною швидкістю  $0,33\text{ K/c}$  ( $20\text{ }^\circ\text{C/хв}$ ).

Отримані термодинамічні криві відбивають як процеси дегідратації флюсів (видалення адсорбційної вологи, вологи, зв'язаної в кристалогідрати й гідрооксиди води), так і процеси дегазації флюсів (виділення із флюсів розчинених у них при виплавці воденьвмісних газів).

Воденьвмісні гази при нагріванні досліджених флюсів виділялися нерівномірно, що відбиває розходження форм існування зв'язаного водню.

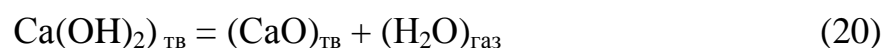
Згідно даних дійсної роботи з ІК-спектрам, основною воденьвмісною сполукою у флюсах є вода.

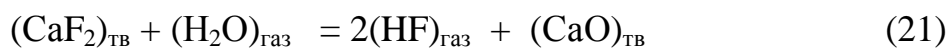
Різним пікам термодинамічних кривих відповідають різні форми зв'язаної у флюсах молекулярної води.

У загальному випадку число піків на кривих не завжди дорівнює числу різних форм зв'язаної води, тому що кристалогідрати й деякі гідрооксиди при безперервному нагріванні розкладаються в кілька стадій.

Отримані криві дегазації для карбонізованого й некарбонізованого алюмінату кальцію свідчать, що обробка діоксидом вуглецю приблизно рівною мірою знижує вміст всіх форм пов'язаної з дослідженим алюмінатом кальцію води.

Позитивні результати по зниженню вологопоглинальної здатності оксиду й алюмінату кальцію шляхом їхньої карбонізації дозволили припустити, що карбонізація оксидно-фторидних флюсів також вплине на їхню вологостійкість. Із цією метою, як об'єкт подальшого вивчення, був обраний флюс марки АНФ-7 (фракція  $0,4\text{...}0,8\text{ мм}$ ). Даний флюс містить у своєму складі близько  $20\%$  оксиду кальцію. Причому, видалення води із флюсу в процесі термічної дегазації відбувається відповідно до реакцій





При безперервному видаленні фтористого водню реакція (21) буде протікати вправо до завершення, і видалення води буде супроводжуватися зменшенням вмісту фториду кальцію й збільшенням вмісту оксиду кальцію у флюсі. Було встановлено, що попередня дегазація й наступна гідратація на повітрі приводять до збільшення вологопоглинальної здатності флюсу АНФ-7 на 20 %. Тому виявити вплив високотемпературної обробки флюсу в діоксиді вуглецю на його вологопоглинальну здатність виявилася можливим тільки методом порівняння проб однакової дисперсності, оброблених в осушеному аргоні й осушеному діоксиді вуглецю.

Дегазація в аргоні й карбонізація в діоксиді вуглецю проводилася при атмосферному тиску; в аргоні – при температурі 1123 К (протягом 180 с із наступним охолодженням), у  $\text{CO}_2$  – протягом 60 с при температурі 1123 К і потім 120 с при температурі 873 К з наступним охолодженням.

Дегазація при температурі 1123 К забезпечувала повне видалення водневмісних газів із флюсу, а витримка при 873 К у атмосфері діоксиду вуглецю – карбонізацію.

Результати цих досліджень наведені в табл. 4.

Таблиця 4

Межі гідратації флюсу АНФ-7 ( $Q_{\text{гідр}}$ ) і зниження вологопоглинальної здатності ( $f$ ) залежно від виду його обробки

Газова фаза	$Q_{\text{гідр}}, \text{см}^3/100 \text{ г}$			Середні	$f, \%$
	Дані паралельних дослідів				
Ar	1442,8	1400,0	1384,0	1408,9	–
$\text{CO}_2$	140,2	138,2	138,0	138,8	90,2

На підставі даних, наведених у табл. 4, можна укласти, що високотемпературна обробка флюсу АНФ-7 за описаним способом сприяє зниженню вологопоглинальної здатності ( $f$ ) його більш, ніж на 90 %.

Було також досліджено вплив високотемпературної обробки в діоксиді вуглецю на вологопоглинальну здатність флюсів АНФ-6 і АН-291. З метою визначення оптимальних умов проведення обробки карбонізацію вели при температурах 473...1273 К й різних тимчасових витримках. Виявилось, що найбільшому зниженню вологопоглинальної здатності сприяє карбонізація флюсів в інтервалі температур 673...873 К. Для ефективного проведення ка-

рбонізації флюсів у зазначеному інтервалі температур досить 300 с витримки в струмі CO<sub>2</sub>.

Отримані прожарюванням у діоксиді вуглецю при 873 К і при такій же температурі прожарювання в аргоні проби флюсів витримувались на повітрі. З одержаних результатів слідує, що обробка флюсів зазначеним способом значно знижує їх вологопоглинальну здатність (для досліджених флюсів 1,5 ÷ 2,0 рази).

Карбонізація за підвищеним тиском вуглекислого газу істотно змінює межі попередньої гідратації флюсів.

У табл. 5 наведені результати досліджень впливу карбонізації на вологопоглинальну здатність деяких флюсів, проведеної за підвищеними тисками.

Таблиця 5

Межі попередньої гідратації ( $Q_{\text{гдр}}$ ) і зниження вологопоглинальної здатності ( $f$ ) флюсів залежно від виду їхньої обробки

Марка флюсу	Газова фаза	Тиск, Па	$Q_{\text{гдр}}$ , см <sup>3</sup> /100 г				f, %
			Для паралельних дослідів		Середнє		
«Бисра»	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>	101325	12,8	10,0	16,2	13,0	48,4
		2026500	25,7	26,6	28,1	26,8	–
АНФ-29	Ar	101325	29,5	26,4	–	27,9	–
		101325	19,7	21,6	–	20,7	25,8
	CO <sub>2</sub>	101325	9,9	8,7	8,9	9,3	66,6
		2026500	34,9	28,8	36,2	33,3	–
АН-291	Ar	101325	20,0	22,1	–	22,1	–
		101325	15,7	11,4	–	13,6	35,5
	CO <sub>2</sub>	101325	8,7	8,6	–	8,65	59,5
		2026500	8,6	6,4	–	7,5	64,5

Так для флюсу АН-291 карбонізація при 0,1013 МПа CO<sub>2</sub> знижує вологопоглинальну здатність на 35,5 %, а при 1,013 МПа CO<sub>2</sub> – на 59,7 %.

При подальшому підвищенні  $P_{\text{CO}_2}$  до 2,026 МПа величина хоча істотно й не міняється, але залишається дуже високою (64,5 %).

Менш однозначним є результати по флюсах АНФ-29 і «Бисра», хоча перехід від  $P_{\text{CO}_2} = 0,1013$  МПа характеризується зміною зниження вологопоглинальної здатності відповідно від 25,7 до 66,7 % і від 38,1 до 48,4 %. Що стосується дуже низьких значень при переході до карбонізації при

$P_{CO_2} = 2,026$  МПа, то для їхнього осмислення й пояснення необхідне залучення методів фізико-хімічного аналізу для уточнення фазового складу зразків карбонізованих флюсів.

У цілому, як показали результати аналізів, карбонізацію флюсів, як за підвищеними тисками, так і за тиском діоксиду вуглецю 0,1013 МПа, варто визнати ефективним шляхом зниження їх вологопоглинальної здатності.

**Список літератури:** **1.** Новохатский И.А. Водород в процессах электрошлакового переплава сталей: [монографія] / [И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов, В.В. Брем]. – Одесса: Астропринт, 1997. – 212 с. **2.** Брем В.В. Фізико-хімічні властивості наплавлених флюсів: [монографія] / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Єнутатов. – Одеса: Екологія, 2005. – 108 с. **3.** Брем В.В. Розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах: [монографія] / В.В. Брем, В.Я. Кожухар. – Одеса: Екологія, 2008. – 124 с. **4.** Брем В.В. Властивості фторидно-оксидних флюсів: [монографія] / В.В. Брем. – Одеса: Екологія, 2010. – 328 с.

*Надійшла до редколегії 24.10.11*

УДК 631.833.2

**Л.М. ЕРАЙЗЕР**, докт. техн. наук, проф., ОНПУ, Одеса,  
**Л.В. ІВАНЧЕНКО**, ст. викладач, ОНПУ, Одеса

## **РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ ПОЛІМІНЕРАЛЬНИХ КАЛІЙНИХ РУД МЕТОДОМ СУЛЬФАТНОГО ВИЛУГОВУВАННЯ**

Розроблена апаратурно-технологічна схема вилуговування полімінеральних руд Прикарпаття сульфатними розчинами, яка порівняно із традиційною технологією хлоридного вилуговування дозволяє здійснити безвідходну переробку сировини з утилізацією накопичених відходів.

Разработана апаратурно-технологическая схема выщелачивания полиминеральных руд Прикарпаття сульфатными растворами, которая в отличие от традиционной технологии хлоридного выщелачивания позволяет производить безотходную переработку сырья с утилизацией накопившихся отходов.

The hardware-technological scheme of leaching polymineral ores of Prikarpatye is developed by sulphatic solutions, which in contrast to the traditional technology chloride leaching allows for waste-free processing of raw materials with utilization of accumulating wastes.