

**ХІМІЯ**  
**ХІМТЕХНОЛОГІЯ**  
**CHEMISTRY**  
**CHEMICAL ENGINEERING**

УДК 661.482:661.8.2].046.52

**В.В. Брем**, канд. техн. наук, доц.,  
**В.Я. Кожухар**, д-р техн. наук, проф.,  
**С.П. Буга**, інженер,  
Одес. нац. політехн. ун-т

**ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВОДНЮ  
У ФТОРИДНО-ОКСИДНИХ ФЛЮСАХ**

*В.В. Брем, В.Я. Кожухар, С.П. Буга.* **Визначення вмісту водню у фторидно-оксидних флюсах.** На підставі визначених форм розчинення воденьвмісних газів у фторидно-оксидних флюсах та проведених досліджень вибрано нітриди деяких металів. Термодинамічно підтверджено їх вибір. Запропоновано і відпрацьовано схему аналітичного пристрою та визначено його похибку.

*Ключові слова:* вміст водню, фторидно-оксидні флюси, нітриди металів, аналітичний пристрій, конвертуючий відновник.

*В.В. Брем, В.Я. Кожухар, С.П. Буга.* **Определение содержания водорода во фторидно-оксидных флюсах.** На основании определенных форм растворения водородсодержащих газов во фторидно-оксидных флюсах и проведенных исследований выбраны нитриды некоторых металлов. Термодинамически подтвержден их выбор. Предложена и отработана схема аналитического устройства и определена его погрешность.

*Ключевые слова:* содержание водорода, фторидно-оксидные флюсы, нитриды металлов, аналитическое устройство, конвертирующий восстановитель.

*V.V. Brem, V.Ya. Kozhukhar, S.P. Buga.* **Determination of hydrogen content in the fluoride-oxide fluxes.** On the basis of the determined forms of hydrogenous gases dissolved in the fluoride-oxide fluxes, and of the conducted research, the nitrides of certain metals have been chosen. The choice is proved thermodynamically. The analytical device diagram is proposed and proven, its instrumental error is determined as well.

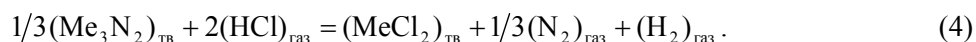
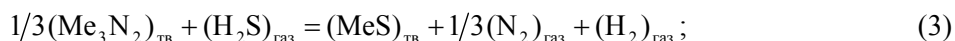
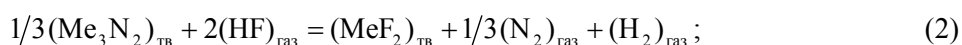
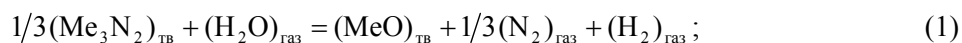
*Keywords:* hydrogen content, fluoride-oxide fluxes, nitrides of metals, analytical device; converting reducer.

Досвід експлуатації газоаналізаторів для аналізу фторидно-оксидних флюсів на загальний вміст у них водню, створених на основі [1], показав, що всі вони мають невисоку продуктивність та точність в цілому.

Загальні характеристики процесів гідратації та дегідратації флюсів ЕШП промислового виробництва марок АНФ-1, АНФ-6, АНФ-29 і АН-291 отримані в інтервалі температур 200...1200 °С в проточній атмосфері осушеного аргону. За допомогою методу інфрачервоної спектроскопії і аналізу кривих дегідратації флюсів встановлено, що вихідні гідратовані флюси містять в собі адсорбційну та хімічно зв'язану воду, а також розчинені у них воденьвмісні гази [2].

Як показав теоретичний аналіз, наведені вимоги до розробленого способу з урахуванням форм існування воденьвмісних газів при використанні відновників для конвертування  $H_2O$ ,

HF, HCl і H<sub>2</sub>S в Н<sub>2</sub> можуть виконуватися нітриди деяких металів. Процеси конвертування при цьому являють собою реакції типу:

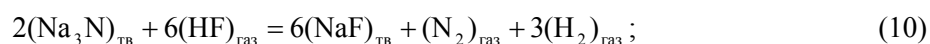
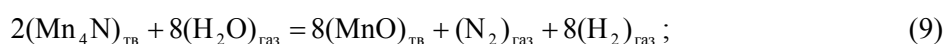
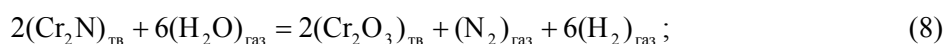
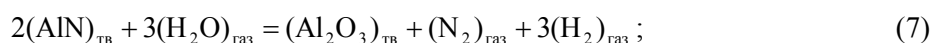
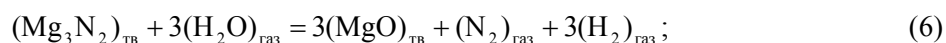
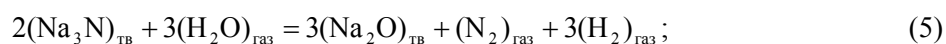


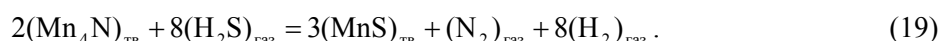
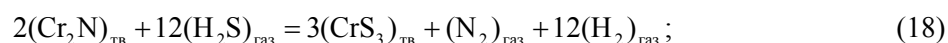
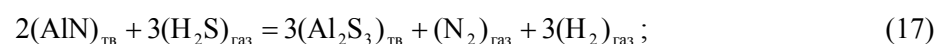
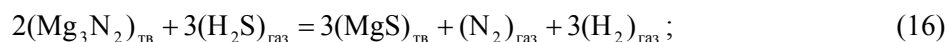
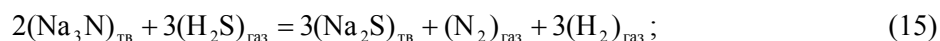
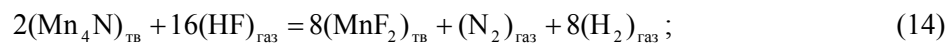
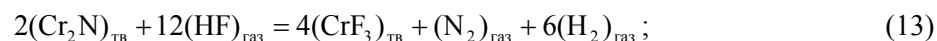
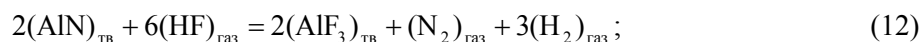
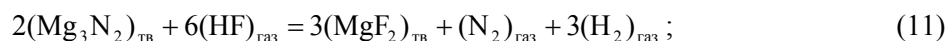
При такому підході до вибору відновника для конвертування необхідно було підібрати та дослідити такі метали, у яких нітриди, оксиди, фториди і сульфідні являли б собою порівняно тугоплавкі та практично нелеткі (аж до 1000 °С) сполуки. Крім того, необхідно, щоб застосований нітрид і всі тверді продукти його взаємодії з Н<sub>2</sub>О, HF, HCl та H<sub>2</sub>S не утворювали б рідких фаз, знаходячись в тісному контакті один з одним. При виборі відновника воденьвмісних газів з точки зору викладених вимог розглянуті деякі фізичні та термодинамічні властивості нітридів елементів головних підгруп I...III груп і перехідних металів III...IV груп періодичної системи елементів.

Проведений з допомогою довідкової літератури аналіз комплексу термодинамічних і фізичних властивостей можливих реагентів реакцій типу (1)...(4) показав, що відновниками водню для обраних умов конвертування можуть бути нітриди лужних, лужноземельних, рідкоземельних металів і нітриди перехідних металів IV...VII груп великих періодів періодичної системи елементів.

Газ-носієм для обраного принципу конвертування воденьвмісних газів і обраного способу детектування в ньому водню з допомогою катарометра повинен мати теплопровідність, близьку до теплопровідностей N<sub>2</sub> та CO, і, крім того, повинен заважати дисоціації нітридів. Цим вимогам у повній мірі відповідає тільки азот. І оскільки азот є продуктом дисоціації нітридів, то застосування його як газа-носія повністю пригнічує дисоціацію нітридів за усіх температур конвертування, для яких пружність дисоціації застосованого нітриду  $P_{\text{N}_2}$  буде складати величини, менші 0,1 МПа. Тому як газ-носієм обран азот. До останнього в цьому випадку ставлять жорсткі вимоги щодо вмісту у ньому водяної пари та кисеньвмісних газів. Таким вимогам відповідає хімічно чистий азот, який очищується додатково в спеціальному блоці аналітичного пристрою.

Із відносно широкого кола можливих відновників найбільш сприятливий комплекс властивостей для обраного інтервалу температур аналізу (700...1100 °С) мають: натрію нітрид Na<sub>3</sub>N, магнію нітрид Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>, марганцю нітрид Mn<sub>4</sub>N, алюмінію нітрид AlN та хрому нітрид Cr<sub>2</sub>N. Для вибору оптимальних умов необхідно провести термодинамічний аналіз основних хімічних реакцій, що лежать в основі конвертування у Н<sub>2</sub> всіх виділених із флюсів відновників при їх аналізі на вміст воденьвмісних газів. Крім того, для такого виду аналізу необхідно мати значення стандартних змін енергій Гібса  $\Delta G_T^0$  в обраному інтервалі температур конвертування (700...1100 °С) для таких взаємодій:





Попередньо визначено значення  $\Delta G_T^0$  реакцій утворення із елементів обраних нітридів і продуктів реакцій (4)...(19) в інтервалі 700...1100 °С. При цьому значення енергій  $\Delta G_T^0$  обчислювалися за допомогою рівнянь типу

$$\Delta G_T^0 = A + BT ,$$

де  $A, B$  — коефіцієнти, визначені з використанням різних довідкових термодинамічних даних,  $T$  — температура, °С.

Проведено розрахунки змін енергій Гібса для стандартних реакцій утворення із елементів нітридів, оксидів, фторидів та сульфідів Na, Mg, Al, Cr та Mn, а також  $\text{H}_2\text{O}$ , HF і  $\text{H}_2\text{S}$  для обраного інтервалу температур.

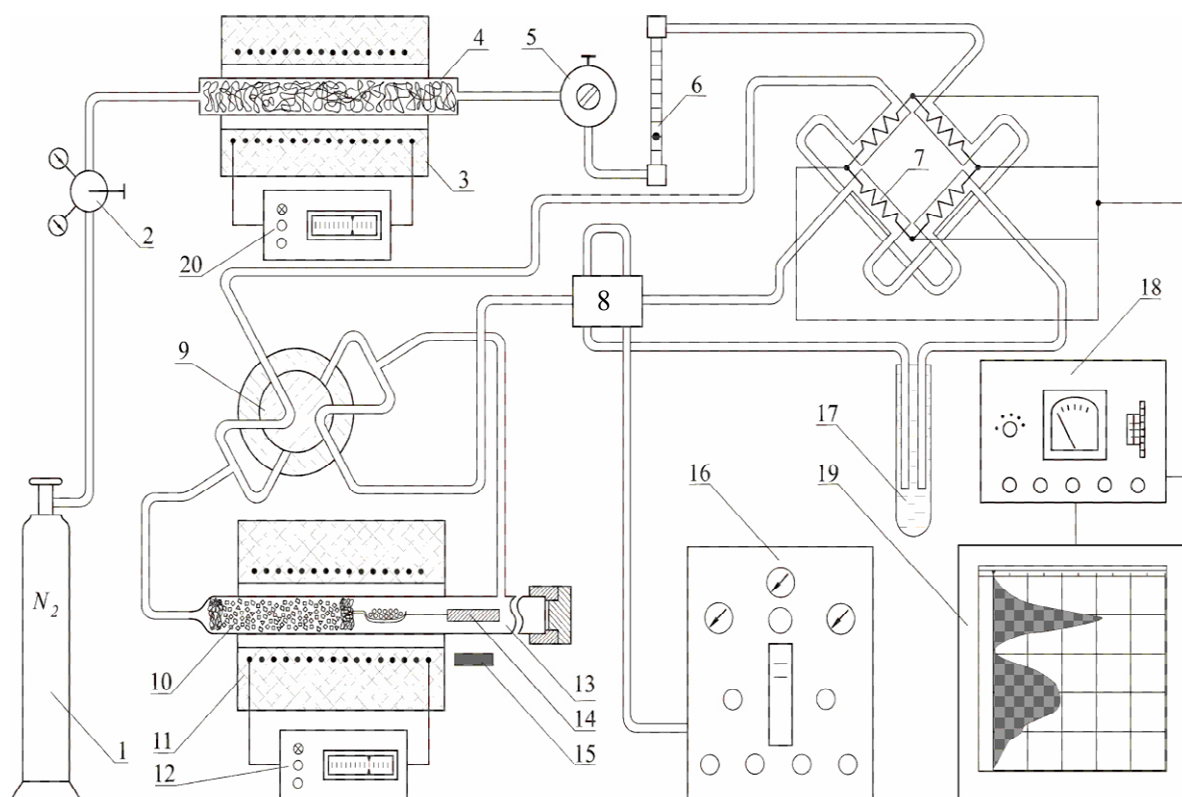
Таким чином, проведений термодинамічний аналіз реакцій (5)...(19), які відповідають процесам конвертування в молекулярний водень відповідно  $\text{H}_2\text{O}$ , HF і  $\text{H}_2\text{S}$ , показує, що для дослідженого інтервалу температур (700...1100 °С) відновниками можуть бути успішно застосовані не всі обрані нітриди, а лише нітриди натрію, магнію, марганцю та хрому.

Принципова схема пристрою для визначення загального вмісту водню у флюсах ЕШП за розробленим способом зображена на рисунку.

Газ-носіє (азот) із балона 1 через редуктор 2 надходить в блок очистки газу-носія 4, який міститься в печі 3. Азот, що проходить через мідну і сталеву стружку за температури 700...750 °С, очищується від кисню і інших кисеньвмісних газів. Потім газ-носіє надходить через редуктор 5, який підтримує постійний тиск в системі, що дорівнює 0,2...0,3 МПа, і ротаметр (витратомір газу) 6.

Витрати газу-носія встановлюються в межах 2...4  $\text{дм}^3/\text{год}$  (з допомогою регулятора редуктора 5), що забезпечує високу чутливість способу. При проведенні аналізів між двома черговими калібровками пристрою витрата азоту підтримується постійною. Після ротаметра 6 газ-носіє проходить камери порівняння детекторного блока катарометра 7 (детектора теплопровідності, що живиться блоком 18), а потім через кран-дозатор 8 надходить в реакційну трубку 13. В кварцевій реакційній трубці 13, що нагрівається до 1000 °С з допомогою трубчастої печі 11, здійснюється тепла екстракція воденьвмісних газів ( $\text{H}_2\text{O}$ , HF та  $\text{H}_2\text{S}$ ) із наважки флюсу (0,5...1,0 г), що міститься в кварцовому човнику 14. В реакційній трубці газоаналізатора розміщується і відновлювальна засипка 10 із суміші магнію нітриду  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  з подрібненим шамотом. Засипка використовується для конвертування воденьвмісних газів, що екстрагуються, в еквімолярні кількості молекулярного водню. Далі газ-носіє з захопленим ним воднем через реверс-кран 9 надходить в робочі камери катарометра 7, звідки через барботаажний індикатор витрат 17 виходить

в атмосферу. Різниця потенціалів на плечах вимірювального моста детектора 7, що виникають за рахунок відмінностей у величинах теплопровідності чистого азоту та суміші азоту з воднем, подається на самописний потенціометр 19 типу КСП-4, який реєструє поточну концентрацію водню в газі-носії протягом всього процесу дегазації наважки флюсу.



Принципова схема пристрою для визначення вмісту водню у флюсах

Калібрування пристрою проводиться періодично. З цією метою водень із автоматичного електролізера 16 (типу СГС-2) за допомогою крана-дозатора 8 (калібрований об'єм з точністю до 0,0001 см<sup>3</sup>) подається дозою в вимірювальну частину детектора 7. На діаграмі самописця 19 при цьому випикується пік, площа якого відповідає строго визначеній кількості водню. В перервах між калібруваннями пристрою водень, що пропускається безперервно через кран-дозатор 8 зі швидкістю біля 1 дм<sup>3</sup>/год, через барботажний індикатор 17 також викидається в атмосферу. Для розрахунку кількості Н<sub>2</sub> при невідомих об'ємах дози в крані-дозаторі і температурі навколишнього повітря використовується рівняння ізобари

$$V_0 = \frac{V_{\text{доз}}}{1 + T/273},$$

- де  $V_0$  — об'єм водню у дозі, що відповідає нормальним умовам, см<sup>3</sup>;  
 $V_{\text{доз}}$  — геометричний об'єм встановленої дози у крані-дозаторі 8, см<sup>3</sup>;  
 $T$  — температура, К.

Калібрування пристрою шляхом вводу дози водню проводиться на початку роботи і далі із розрахунку: доза через кожні 1...3 робочі аналізи. Введення дози водню підвищує точність визначень його вмісту у флюсах, тому що при цьому зменшується помилка, внаслідок зміни витрат газу-носія в процесі роботи; точне вимірювання витрат азоту, таким чином, стає непотріб-

ним. Прийняте калібрування пристрою дозволяє проводити розрахунки кількості водню за допомогою простого співвідношення

$$V_{\text{н}} = (S_{\text{проби}}/S_{\text{дози}}) \cdot V_0,$$

де  $V_{\text{н}}$  — об'єм водню, що виділився із наважки флюсу,  $\text{см}^3$ ;

$V_0$  — об'єм водню в дозі,  $\text{см}^3$ ;

$S_{\text{проби}}$  і  $S_{\text{дози}}$  — площі піків у процесі дегазації наважки флюсу і при проходженні через установку заданої дози водню, відповідно, визначені шляхом графічного інтегрування кривих на діаграмах самописця 19.

Періодичне калібрування, що проводилось з допомогою крана-дозатору 8, дозволяє коригувати і контролювати роботу всіх функціональних блоків. Така міра забезпечує надійність і достатньо високу точність визначень вмісту водню у флюсах і шлаках до повного використання реакційного ресурсу конвертуючого відновника. Після визначення кількості водню, що виділився із обраної наважки аналізованого флюсу, концентрація водню розраховується за рівнянням

$$C_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}}{m_{\text{H}}} \cdot 100,$$

де  $C_{\text{H}_2}$  — вміст водню в аналізованій наважці флюсу,  $\text{см}^3/100$  г;

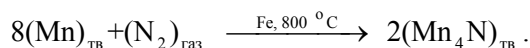
$V_{\text{H}_2}$  — об'єм водню, що екстрагується із аналізованої наважки,  $\text{см}^3$ ;

$m_{\text{H}}$  — маса наважки флюсу, г.

Більша частина конструктивних елементів аналітичного пристрою, принципова схема якого наведена на рисунку, є елементами промислового хроматографа типу ЛХМ-8МД з детектором теплопровідності. Нестандартними вузлами є тільки блок очистки газу-носія; блок дегазації наважки, поєднаний з блоком конвертування воденьвмісних газів; човник для аналізованої проби та реверс-кран.

Для значного підвищення реакційного ресурсу конвертуючого відновника в розробленому варіанті аналітичного пристрою використано спеціальний шестиходовий реверс-кран (див. рисунок), що дозволяє змінювати напрямок руху газу-носія в реакційній трубці (в блоці дегазації наважки та конвертування газів, що десорбують). Реверс-кран за своїми функціональними можливостями є здвоєний триходовий кран. Він має два робочих положення. При одному із них реакційна трубка розгерметизується, проводиться зміна човника та промивка трубки, при другому — проводиться переміщення човника в зону робочої температури, де і відбувається дегація аналізованої проби. В останньому випадку газ-носіє подається в реакційну трубку справа (див. рисунок). Описаний методичний захід запобігає потраплянню повітря в розігріту реакційну трубку, що виключає непродуктивну витрату реакційного ресурсу відновника у зоні конвертування.

Для підвищення ресурсу конвертуючого відновника, який є сумішшю марганцю нітриду  $\text{Mn}_4\text{N}$  зі здрібненим шамотом у співвідношенні 1:1, зроблено його заміну на засипку, що самовідновлюється. Вона складається із марганцю нітриду  $\text{Mn}_4\text{N}$ , здрібненого шамоту і феромарганцю  $\text{Fe}_{60}\text{Mn}_{40}$ . Такий методичний прийом забезпечує надійну роботу реакційної трубки протягом тривалого часу, тому що через присутність феромарганцю в струмені азоту відбувається утворення марганцю нітриду  $\text{Mn}_4\text{N}$  і його поповнення за робочої температури конвертування



В описаному варіанті аналітичний пристрій має чутливість порядку  $0,1 \text{ см}^3/100$  г та відносну похибку  $\pm 5\%$  при визначенні вмісту водню в флюсах в межах  $1 \dots 500 \text{ см}^3/100$  г. Величина наважки флюсу при аналізах флюсів із різним вмістом водню може залишатися незмінною, оскільки вибір масштабу запису кінетичної кривої дегазації варіюється для обраного

катарометра в широких межах (від 1:1 до 1:100). Вказана сумарна похибка розробленого аналітичного пристрою ( $\pm 5\%$ ) визначена емпірично. При цьому використовували старанно відпрацьовані та старанно зважені наважки кристалогідрату  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

### Література

1. Брем, В.В. Фізико-хімічні властивості наплавлених флюсів: [моногр.] / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Спутатов. — Одеса: Екологія, 2005. — 108 с.
2. Брем, В.В. Властивості фторидно-оксидних флюсів: [моногр.] / В.В. Брем. — Одеса: Екологія, 2010. — 328 с.: іл.

### References

1. Brem, V.V. Fizyko-khimichni vlastyvoli naplavlenykh flusiv: [monohr.] [Physical and chemical properties of welded fluxes: monograph] / V.V. Brem, V.Ya. Kozhukhar, Yu.M. Yeputatov. — Odesa, 2005. — 108 p.
2. Brem, V.V. Vlastyvoli ftorydno-oksydnykh flusiv: [monohr.] [Properties of fluoride-oxide fluxes: monograph] / V.V. Brem. — Odesa, 2010. — 328 p.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. політехн ун-ту Ерайзер Л.М.

Надійшла до редакції 18 жовтня 2013 р.