

УДК 621.746.

В.Ю. Селівьорстов, О.О. Лоєвська

ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ЗАЛІЗОВМІСНОЇ ВТОРИННОЇ СИРОВИНИ ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ В ХОЛОДНОТВЕРДІЮЧИХ ФОРМУВАЛЬНИХ СУМІШАХ

Представлені результати досліджень факторів, що впливають на пов'язувальні властивості фосфатних композицій та вибір залізовмісної складової, а також вогнетривкої основи у вигляді кварцового піску для формувальних і стрижневих холоднотвердіючих сумішей.

Ключові слова: аналіз, залізо-фосфатний пов'язник, залізовмісна сировина, дослідження, гранулометричний склад.

Представлены результаты исследований факторов, влияющих на вяжущие свойства фосфатных композиций и выбор железосодержащей составляющей, а также огнеупорной основы в виде кварцевого песка для формовочных и стержневых холоднотвердеющих смесей.

Presents the results of studies of factors influencing the binding properties of phosphate compositions and choice of iron-containing component, and the refractory base in the form of quartz sand for molding and core cold-mixes.

Вступ. Темпи технічного переозброєння і розвитку ливарного виробництва змушують спеціалістів - ливарників по-новому вирішувати питання, що стосуються технології виготовлення і якості отримуваних виливків. Досвід ливарного виробництва свідчить про те, що одним з перспективних факторів підвищення якості литва та зниження його собівартості є використання нових формувальних сумішей і вдосконалення існуючих технологічних процесів виготовлення виливків. У теперішній час все більш популярним стає використання холоднотвердіючих сумішей для виготовлення ливарних форм та стрижнів. Зокрема, застосування залізофосфатних пов'язувальних композицій та холоднотвердіючих сумішей і футерувальних мас на їх основі.

Аналіз стану питання. Впровадження металофосфатних пов'язників дозволяє суттєво спростити і здешевити процес виготовлення форм і стрижнів та отримання виливків за рахунок відмови від високовартісних і складних в застосуванні пов'язників. Високовартісними складовими таких сумішей є кварцовий пісок та ортофосфорна кислота, але в результаті процесів регенерації використаний кварцовий пісок можна повертати у виробництво, кількість ортофосфорної кислоти відносно невелика, до того ж відпадає необхідність теплової сушки форм і стрижнів (на відміну від використання рідкоскляних сумішей), тому використання холоднотвердіючих сумішей є економічно вигідним. А використання в якості залізовмісного компонента відходів металургійного виробництва дозволяє вирішити проблему утилізації відходів і раціонального використання залізовмісної сировини.

Одним із основних властивостей фосфатних матеріалів, що обумовлює їх широке застосування в технології ливарного виробництва, є властивість твердіння при достатньо низьких температурах з виникненням міцних структур, що зберігають свої показники міцності при високих температурах. Завдяки чому композиційні матеріали на основі фосфатів не поступаються керамічним матеріалам, але, на відміну від останніх, не потребують високотемпературного обпалення для отримання заданих властивостей [1 – 3].

При взаємодії фосфорної кислоти з основними оксидами виявляється найважливіша властивість фосфатних систем – здатність схоплюватися і твердіти, утворюючи міцні, найчастіше термостійкі і тугоплавкі каменеvidні матеріали. Ця властивість фосфорної кислоти зумовлює її широке застосування в якості рідини замочування при пов'язуванні вогнетривких композицій, які містять, зокрема оксиди заліза, оксиди алюмінію [3].

Фосфатні пов'язувальні системи являють собою гетерогенні суміші типу тверда фаза – рідина (Т - Р), що характеризуються високими концентраціями дисперсної фази. Твердіння таких систем відбувається в умовах тісного контакту твердих частинок, причому процес супроводжується поступовим нарощуванням вмісту твердої фази як за рахунок фізичних факторів (випарювання дисперсійного середовища або його капілярне відсмоктування), так і за рахунок хімічного зв'язування рідини замочування. Незалежно від сутності фізико-хімічних процесів, що призводять до схоплювання фосфатних систем, утворення міцної структури можливе лише завдяки поєднанню двох основних умов: утворенню міцних адгезійних зв'язків поверхні дисперсних частинок з міжчастинковим середовищем, що цементує, і утворенню міцних когезійних зв'язок у межах фази, що цементує [4, 5].

Звідси випливає, що адгезія фаз, що цементують, до наповнювача, перш за все, реалізується або на основі кислотно-основного зв'язування як передача електронної пари (донорсько-акцепторний механізм), або на основі ковалентного зв'язування (передача електрона). У речовин з вагомою часткою іонного зв'язку адгезійні контакти утворюються також за рахунок електростатичної взаємодії.

Тому управління адгезійною міцністю зводиться, в першу чергу, до управління хімічними і електричними властивостями поверхні наповнювача або поверхонь склеювання, що може бути досягнуто підбором фазового складу твердої фази, пасивацією або активацією кислотно-основних центрів шляхом адсорбування необхідних іонів і т. д. [4 – 6].

В.Ф. Журавльов [8] дослідив вплив радіуса катіона на фізико-механічні властивості фосфатних пов'язувальних систем і показав, що зі збільшенням іонного радіусу пов'язувальні властивості погіршуються і відповідно знижується міцність затверділих композицій.

Автори робіт [9, 10] стверджують, що умови прояву пов'язувальних властивостей фосфатних систем напряму пов'язані зі значенням іонного потенціалу катіона, який визначає ступінь основності відповідного оксиду.

Зниження іонного потенціалу катіона призводить до збільшення хімічної активності оксиду по відношенню до кислоти і переходу від систем, які тверднуть лише за умов, що стимулюють хімічну взаємодію компонентів (нагрів, механохімічна активація), до систем, що тверднуть лише за штучного зниження інтенсивності взаємодії (табл.1).

Таблиця 1

Умови прояву пов'язувальних властивостей в системах
оксид – фосфорна кислота

Оксид	Робота виходу електрона, eВ	Іонний потенціал катіона, z/r	Умови прояву пов'язувальних властивостей
SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , Co ₂ O ₃ , SnO ₂	Більше 4,5	5,0 – 10,0	Потрібна активізація процесу кислотно-основної взаємодії
Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , NiO, CoO, FeO, CuO	3,3 – 4,3	2,5 – 4,5	Твердіння за нормальних умов
Nd ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , MgO, ZnO, CdO	2,5 – 3,3	2,0 – 3,0	Потрібна пасивація процесу кислотно-основної взаємодії
CaO, SrO, BaO, PbO	Менше 2,0	1,4 – 2,0	Потрібна надзвичайні міри пасивації кислотно-основної взаємодії

Автори [9–11] вважають, що необхідною умовою прояву пов'язувальних властивостей систем фосфорна кислота – оксид є домірність інтенсивності основного хімічного процесу з процесами структуроутворення. При помірному протіканні процесу структуроутворення визначається проявом кислих фосфатів, пов'язаних міжмолекулярною взаємодією. При занадто значній швидкості взаємодії основного і кислого компоненту утворюються продукти, які не володіють пов'язувальними властивостями – середні фосфати. Вони утворюють на поверхні зерен наповнювача бар'єрні прошарки, що перешкоджають утворенню кислих фосфатів, які володіють адгезійною активністю [9, 10]. До того ж, висока екзотерія реакції призводить до автокаталітичного плинного процесу і до деструктивних явищ – маса розігрівається і руйнується [9].

Твердіння композицій на основі малоактивних наповнювачів здійснюється за підвищених температур. При високій інтенсивності взаємодії швидкість реакції необхідно знижувати, що може бути досягнуте охолодженням вихідних компонентів, пасивацією твердої складової і модифікуванням рідини замішування [9]. Охолодження реакційної суміші відноситься до крайніх заходів і дозволяє працювати з системами, до складу яких входять такі катіони як Pb²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺. Пасивація дисперсного наповнювача полягає у попередній обробці за високих температур. При цьому відбувається ущільнення матеріалу і зниження його реакційної активності. Можливе уповільнення швидкості взаємодії шляхом нанесення органічних покриттів [3, 9, 12-14]. Зміна складу рідини замочування може бути досягнута за рахунок зміни концентрації кислоти у

водному розчині, а також введенням домішок, які змінюють активність фосфат-іонів (наприклад, лимонної кислоти або ацетату натрію) [13]. Опираючись на наведені положення, можна говорити про можливість регулювання умов і параметрів твердіння фосфатних пов'язувальних систем різними способами, зокрема підбором оптимальних характеристик вихідних компонентів холоднотвердіючої суміші.

Метою даної роботи є аналіз та визначення раціональних характеристик вихідних компонентів для регулювання параметрів твердіння холоднотвердіючих сумішей з використанням залізофосфатного пов'язника.

Основний матеріал. Оскільки, як уже було сказано раніше, міцність залізофосфатної пов'язувальної системи багато в чому залежить від властивостей наповнювача і заповнювача, дослідження проводилися за двома напрямками. В якості заповнювача при виготовленні залізофосфатних ХТС використовується пісок, тому найбільш вдалий його вибір за хімічними та фізико-технологічними характеристиками є одним із основних параметрів отримання необхідних властивостей сумішей. До недавнього часу найбільш поширеними при виготовленні холоднотвердіючих формувальних та стрижневих сумішей були піски Часов-Ярського родовища. Але на сьогодні цей кар'єр є майже повністю вичерпанним. І оскільки в сучасній літературі досить мало публікацій відносно досліджень пісків, що використовуються при виробництві холоднотвердіючих сумішей в ливарному виробництві, в роботі зокрема була поставлена задача дослідити можливість використання пісків різних родовищ для виробництва якісних залізофосфатних ХТС.

Для отримання високоякісних ливарних форм на основі залізофосфатного пов'язника, кварцовий пісок, що використовується для вказаних цілей, повинен відповідати наступним вимогам:

- мати необхідний хімічний склад;
- мати мінімальний вміст глини і домішків;
- мати округлу або напівкруглу форму зерен;
- мати однорідний зерновий склад;
- його транспортування повинно бути економічно вигідним.

Піски деяких з відомих родовищ можна охарактеризувати наступним чином. Олександрійський пісок має розосереджену зернову основу і невеликий розмір зерна, що призводить до зниження газопроникності сумішей. Першотравневий пісок складається, переважно, із зерен кварцу (98 - 99%) і домішок, на частку яких припадає 1 - 2 %. Зерна кварцу розосереджені, різнозернисті. Поверхня зерен кварцу вкрита тонкими плівками гідрокислів заліза, які можуть взаємодіяти з металом, утворюючи при цьому пригар.

У Аннівських пісках разом з розосередженими зернами SiO_2 присутні зростки кварцових і глинистих частинок, які є достатньо міцними і складають 10-15% від загальної маси піску. Розмір таких зростків може досягати декількох сантиметрів

Піски Жовтневого родовища мають розосереджену зернову основу.

Піски Девладівського і Петровського родовищ містять значну кількість крупних зрощених зерен з гострокутними краями.

Стойлінській пісок через дуже дрібну фракцію і високий вміст оксидів лужноземельних і лужних металів в ливарному виробництві неприйнятний.

Оскільки жоден з вищевказаних пісків не задовольняє параметрам, необхідним для використання його при виготовленні холоднотвердіючих сумішей, було прийняте рішення про проведення дослідження хімічних та фізико-технологічних характеристик і властивостей піску Вільногорського родовища. Результати досліджень представлені в таблиці 2.

Таблиця 2

Характеристика піску Вільногорського родовища

Показник	Пісок Вільногорського родовища марки 2K _{2,3} O _{1,2} 02 (ГОСТ 2138-91)
Хімічний аналіз, %	
SiO ₂	97,0-98,0
Al ₂ O ₃	0,81
Fe ₂ O ₃	0,2-0,4
CaO	0,4-0,18
MgO	0,045
П.п.п.	0,15-0,18
pH	7,17
Фізико-механічні властивості	
Газопроникність, од.	35-75
Вихідна волога, %	2,9-4,0
Гранулометричний склад, %	
2,5	-
1,6	-
1,0	-
063	0,08
04	1,48
0315	8,36
02	60,7
016	23,2
01	5,52
0063	0,38
005	-
тазик	-
Глиниста складова, %	0,1-0,3
Форма зерен	до сита №016 – округла, залишок - напівокругла

Як видно з таблиці 2, хімічні та фізико-технологічні характеристики піску Вільногорського родовища дозволяють використання його в якості заповнювача при виготовленні залізофосфатних холоднотвердіючих сумішей.

Інший бік питання отримання якісних холоднотвердіючих сумішей на основі залізофосфатного пов’язника це необхідність визначення виду її залізовмісної складової.

Відомо, що залізовмісні матеріали для холоднотвердіючих сумішей після обробки повинні містити: шкідливих домішок, що легко видаляються, < 0,1%; металевого заліза < 0,1%; закису заліза 10 – 30%; усього заліза 50 – 75%. В якості залізовмісного компонента в цих сумішах пропонуються різноманітні матеріали (ковальська і прокатна окалина, залізорудні концентрати, і т. п.) та відходи багатьох виробництв [14].

Оскільки на великих металургійних підприємствах значну долю залізовмісних відходів складає прокатна окалина, в роботі досліджувалася можливість використання її в якості залізовмісного компонента залізофосфатних ХТС.

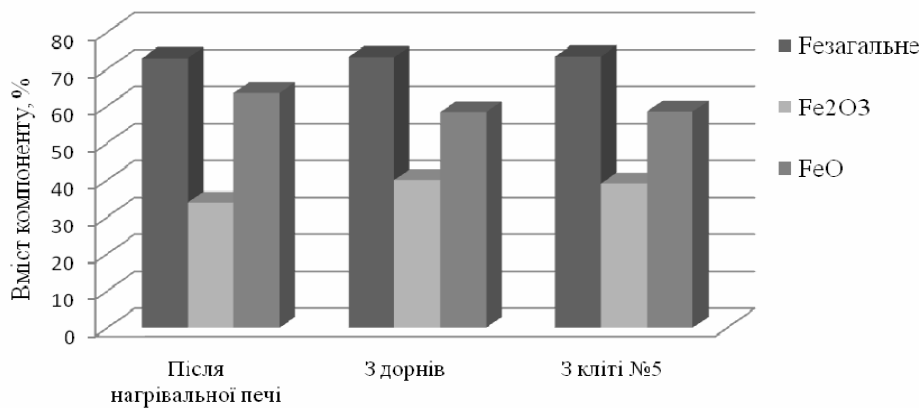
Були проаналізовані три проби окалини, яка є вторинним матеріалом у прокатному виробництві, відібрані на території ВАТ «АрселорМіттал Кривий Ріг». Хімічний склад досліджених зразків наведений в табл. 3 та на рис. 1.

Таблиця 3

Хімічний склад окалини

№ п/п	Місце відбору проби	Хімічний склад, %			
		Fe(загальне)	Fe ₂ O ₃	FeO	Fe ₃ O ₄
1	Після нагрівальної печі	72,9	33,86	63,47	28,36
2	З дорнів	73,2	40,00	58,31	23,40
3	З кліті №5	73,4	39,00	58,47	28,82

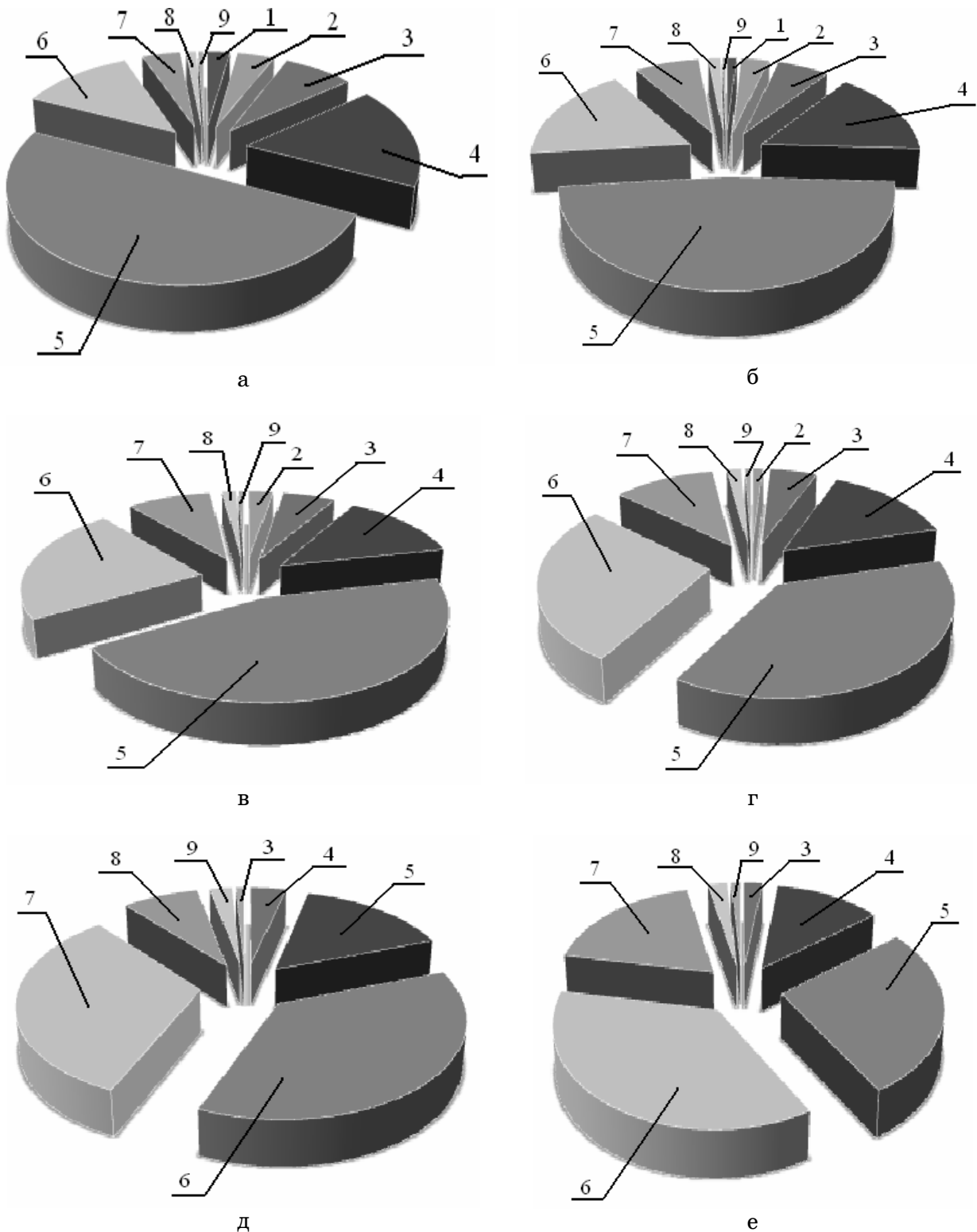
Хімічний склад зразків прокатної окалини



Місце відбору проби окалини

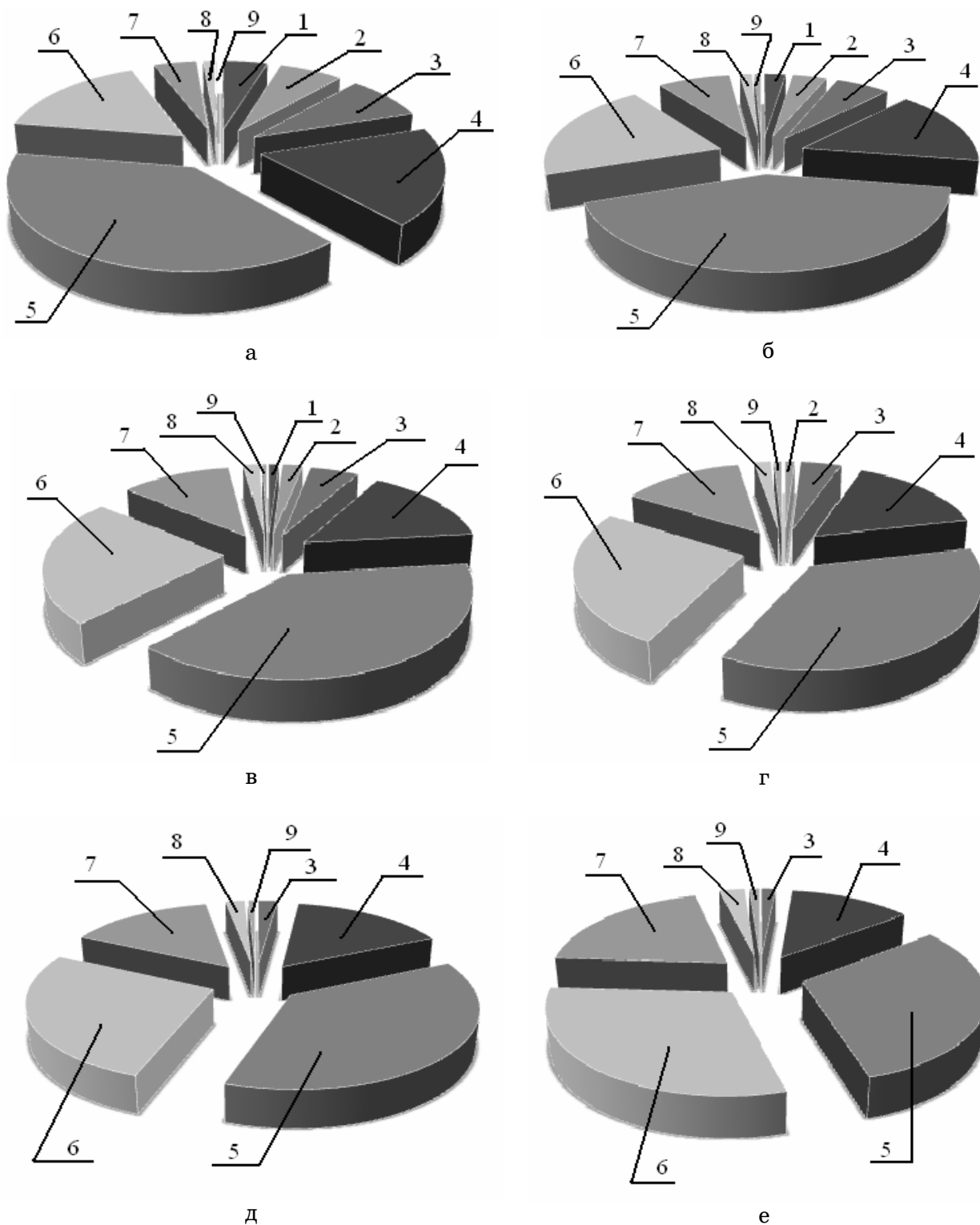
Рисунок 1 – Хімічний склад зразків прокатної окалини

Для того, щоб відбулася взаємодія між частинками піску і залізовмісної складової, її необхідно активувати [15, 16]. Найбільш доцільною як з технологічної, так і з економічної точки зору, є активація механічним способом. На рис. 2 – 4 приведені результати дослідження гранулометричного складу трьох зразків окалини в результаті активації протягом різних проміжків часу.



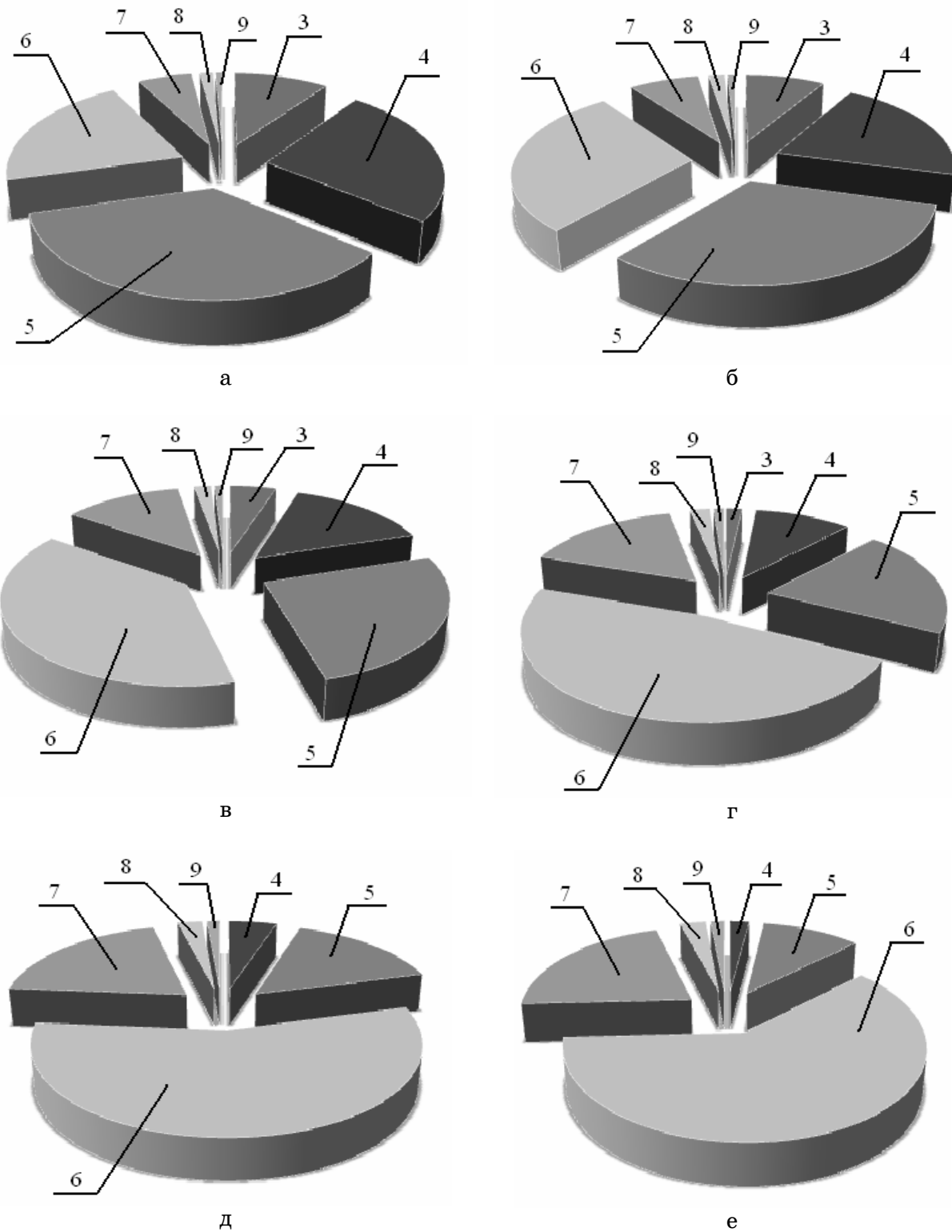
1 – залишок на ситі № 2,5; 2 – залишок на ситі № 1,25;
 3 – залишок на ситі № 0,9; 4 – залишок на ситі № 0,63;
 5 – залишок на ситі № 0,315; 6 - залишок на ситі № 0,16;
 7 – залишок на ситі № 0,08; 8 – залишок на ситі № 0,071;
 9 – залишок на дні

Рис. 2 - Гранулометричний склад зразка окалини № 1 після механічної активації протягом:
 а – 5 хв., б – 10 хв., в – 15 хв., г – 20 хв., д – 25 хв., е – 30 хв.



1 – залишок на ситі № 2,5; 2 – залишок на ситі № 1,25;
 3 – залишок на ситі № 0,9; 4 – залишок на ситі № 0,63;
 5 – залишок на ситі № 0,315; 6 - залишок на ситі № 0,16;
 7 – залишок на ситі № 0,08; 8 – залишок на ситі № 0,071;
 9 – залишок на дні

Рис. 3 - Гранулометричний склад зразка окалини № 1 після механічної активації протягом:
 а – 5 хв., б – 10 хв., в – 15 хв., г – 20 хв., д – 25 хв., е – 30 хв.



1 – залишок на ситі № 2,5; 2 – залишок на ситі № 1,25;
 3 – залишок на ситі № 0,9; 4 – залишок на ситі № 0,63;
 5 – залишок на ситі № 0,315; 6 - залишок на ситі № 0,16;
 7 – залишок на ситі № 0,08; 8 – залишок на ситі № 0,071;
 9 – залишок на дні

Рис. 4 - Гранулометричний склад зразка окалини № 1 після механічної активації протягом:
 а – 5 хв., б – 10 хв., в – 15 хв., г – 20 хв., д – 25 хв., е – 30 хв.

Оскільки за хімічним складом зразки різняться несуттєво, то проаналізувавши періоди часу, необхідні для отримання заданого гранулометричного складу залізовмісного компонента, можна зробити висновок, що в якості залізовмісної складової ХТС доцільно використовувати окалину, відібрану з дорнів.

Висновки

1. Впровадження металофосфатних пов'язників дозволяє суттєво спростити і здешевити процес виготовлення форм і стрижнів та отримання виливків за рахунок відмови від високовартісних і складних в застосуванні пов'язників. Оскільки в результаті процесів регенерації значний відсоток використаного високовартісного кварцового піску можна піддавати рециклінгу, кількість ортофосфорної кислоти відносно невелика, і, на відміну від рідкоскляних сумішей, в значній мірі відпадає необхідність вирішення питання ефективної утилізації відпрацьованих сумішей, використання подібних складів є економічно вигідним.

2. Використання в якості залізовмісного компонента відходів металургійного виробництва дозволяє, зокрема, вирішити проблему утилізації відходів і раціонального використання залізовмісної сировини.

3. В результаті аналізу сучасних джерел залізовмісної вторинної сировини встановлена доцільність використання прокатної окалини в якості залізовмісного компонента залізофосфатних ХТС, оскільки на великих металургійних підприємствах вона складає значну долю залізовмісних відходів, а в інших технологічних процесах вона практично не використовується.

4. На основі аналізу часових параметрів процесу отримання заданого гранулометричного складу залізовмісного компонента, встановлено, що в якості залізовмісної складової ХТС доцільно використовувати саме окалину, відібрану з дорнів, оскільки період часу на її подрібнення є найменшим, що дозволяє додатково економити енергетичні ресурси та виробничі потужності.

5. В результаті проведені дослідження хімічних та фізико-технологічних характеристик і властивостей піску Вільногорського родовища визначена технологічна можливість і доцільність використання цього піску в якості заповнювача при виготовленні залізофосфатних холоднотвердіючих сумішей. Даний висновок додатково підтверджується тим, що на сьогодні Часов-Ярський кар'єр кварцового піску є практично повністю вичерпаним.

ЛІТЕРАТУРА

1. Илларионов И. Е., Степанов Ю. Н. Свойства ХТС на основе связующих при высокой температуре //Литейное производств, 1988. -№1. – 9-11с.
2. Минченков А.В., Мороз А.А. Ресурсоэнергосберегающие металлофосфатные связующие материалы // Литейное производство, 1995. -№4. – 39-40 с.
3. Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкович И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. – М.: Химия, 1976. – 195 с.

4. Сычев М.М. Неорганические клеи. 2-е изд. Перераб. И доп. – Л.: Химик, 1986. – 152 с.
5. Сычев М.М. Условия проявления вяжущих свойств // ЖПХ. / 1971. – Т.44. – Вып. 8. – С.1740-1745.
6. Сычев М.М. Основы прогнозирования вяжущих свойств //Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. – 1973. – Т.9. - №1. – С.109 – 112.
7. Федоров Н.Ф. Вяжущие материалы на основе системы типа окись металла – кислота // ЖПХ. – 1968. – Т.41. – Вып.12. – С.2753 – 2755.
8. Журавлев В.Ф. Химия вяжущих веществ. – М.: Госхимиздат, 1951. – 237 с.
9. Специальные цементы / Т.В. Кузнецова, М.М. Сычев, А.П. Осокин, В.И. Корнеев, Л.Г. Судакас. – СПб.: Стойиздат, 1997. – 314 с.
10. Химические основы технологии и применения фосфатных связок и покрытий / С. Голышко-Вольфсон, М.М. Сычев, Л.Г. Судакас, Л.И. Скобло. – Л.: Химия, 1968. – 192 с.
11. Kingery W. D. Fundamental Study of Phosphate Bonding in Refractories // J. Amer. Ceram. Soc. – 1950. – V. 33. – P.1232 – 1236.
12. Chvatal T. Spritsmassmit trokener Phosphatebinding // Bol. Soc. Esp. Ceram. – 1968. – V.7. - №28. – P.165 – 182.
13. Судакас Л.Г. Химические аспекты управления процессами схватывания фосфатных вяжущих // Изв. АН СССР. Неорган. Материалы. – 1973. – Т.9. - №3. – С.462 – 465.
14. Гамов И.Е., Гамов Е.С. Использование железосодержащих отходов в литейном производстве // Литейное производство, 1997. - №5. – 62 с.
15. Ребиндер П.А. Проблемы образования дисперсных систем, физико-химическая механика дисперсных структур и твердых тел // Современные проблемы физической химии. Под ред. Я.И. Герасимова. Т.3. – М.: Изд-во МГУ, 1968. – С.334 – 414.
16. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смилга В.П. Адгезия твердых тел. – М.: Наука, 1973. – 278 с.