

І.О. Осипенко, Л.І. Солоненко, О.П. Білий

**СИСТЕМНЕ ВИКОРИСТАННЯ ПИЛУ ТЕХНОГЕННОГО
ПОХОДЖЕННЯ У СКЛАДІ ФОСФАТНИХ ХОЛОДНО-
ТВЕРДІЮЧИХ СУМІШЕЙ**

Анотація. Проведене системне дослідження можливості використання пилу техногенного походження (ПТП) для виготовлення фосфатних холодно-твердіючих сумішей. Встановлено закономірності і розроблені емпіричні формули за впливом ПТП на механічні і технологічні властивості таких сумішей.

Ключові слова: пил, міцність, питома поверхня, холодно-твердіючі суміші.

Вступ. У порівнянні з традиційними піщано-глинистими сумішами, холодно-твердіючі суміші (ХТС) мають значний ряд явних технологічних переваг. Однак, всі смоляні ХТС (с-ХТС) незалежно від типу смоли є джерелом виділення значної кількості токсичних, агресивних або задушливих речовин. Підвищена концентрація в повітрі таких речовин створює миттєву небезпеку для життя чи викликає необоротне погіршення здоров'я (миттєве або із затримкою в часі). Ці речовини (формальдегід, фенол, фурфуріловий спирт, стирол тощо) навіть при використанні найсучасніших систем і схем вентиляції цеху і уловлювання газів, що відходять з залитої форми, представляють серйозну загрозу не тільки здоров'ю та життю людей, що знаходяться в ливарному цеху і навколо нього, а й навколишньому середовищу. За деякими даними [1, 2], частка забруднень навколишнього середовища від таких технологій досягає 40%.

Альтернативою с-ХТС є ХТС з неорганічними сполучними, зокрема, фосфатні ХТС (ф-ХТС). Фосфатні ХТС характеризуються не тільки відсутністю високотоксичних речовин, але і високим рівнем технологічності. Істотним недоліком сучасних ф-ХТС є нестабільність їх властивостей. Причина цього – нестабільність рівня хімічної активності оксиду заліза (меленої залізної окалини), яку використовують у якості речовини, що за результатами хімічної взаємодії з ортофосфорною кислотою утворює сполучне у ф-ХТС. Один з напрямків ви-

рішення цього завдання є заміна меленої залізної окалини на високодисперсні відходи металургійного виробництва, зокрема, пилу техногенного походження (ПТП) [3...5].

У складі ф-ХТС, певна кількість ПТП підвищує міцність і термостійкість форм і стрижнів, стабілізує і зумовлює тривалість їх твердіння без збільшення трудомісткості процесу вибивання виливків з форм і стрижнів з виливків [5...8]. Проте, дані про вплив природи, складу і кількості ПТП на властивості ф-ХТС не носять системного характеру, а для ряду ПТП – відсутні. Тому, робота, що спрямована на виявлення закономірностей впливу ПТП на властивості ф-ХТС, є актуальною.

Мета дослідження. Встановлення закономірностей впливу вмісту ПТП різного складу на механічні і технологічні властивості ф-ХТС на базі проведенного системного дослідження можливості використання ПТП для виготовлення формувальних ф-ХТС.

Методика проведення експериментів. У дослідженнях використовували кварцовий пісок Вільногірського родовища, а також наступні ПТП: пил газоочищення виробництва феросиліцію (ПГВФ); пил газоочищення плавки нормального електрокорунду (ПГПНЕ); пил аспіраційної установки дроблення бокситу (ПАУДБ); пил бокситу спікання на мультициклоні (ПБМЦ); пил газоочищення аспіраційних установок плавки феромангану (ГАС-2 і ГАС-3). Для використання у дослідженнях будь яку попередню підготовку (сушку, подрібнення) ПТП не проводили. Технічні дані про ПТП наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Масовий вміст основного сполучного оксиду (М), питома площа поверхні (S) ПТП, питома щільність матеріалу ПТП (ρ) і наведена хімічно активна питома площа поверхні ($F = 0,01MS\rho/\rho_s$) ПТП

ПТП, ρ_s	Вміст у ПТП (М), % (за масою)			S, см ² /г	ρ , г/см ³	F, см ² /г
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO			
ПГВФ	80-95			22000	2,77	18397-21846
ПГПНЕ		33-46		16700	2,94	4081-5689
ПАУДБ		51-54		4340	2,89	1611-1706
ПБМЦ		43-50		3900	2,87	1212-1410
ГАС-2			20-25	2400	2,88	267-267
ГАС-3			20-25	1810	2,90	253-253
ρ_s , г/см ³	2,65	3,97	5,18			

Примітка. Питому щільність матеріалу ПТП (ρ) визначали пікнометричним методом

Для утворення сполучного в структурі ф-ХТМ використовували кислоту ортофосфорну екстракційну питомою щільністю 1,65 г/см³ (при 20 °С) з вмістом Р₂О₅ = 75% (ТУ У 6-05766356.037-98).

Вивчення впливу кількості дисперсних матеріалів (ПТП) на властивості форм та стрижнів з ф-ХТС проводили на зразках, виготовлених при кімнатній температурі з сумішей, попередньо зволожений 1...4% (за масою) води. Для приготування суміші у продовж 5...7 хв в бігунах перемішували відповідні навішування сухих компонентів (кварцовий пісок, ПТП). В отриману суміш додавали ортофосфорну кислоту, попередньо розведену дистильованою водою до концентрації 60% (за масою), і продовжували перемішування ще протягом 8...10 хв.

Безпосередньо після закінчення перемішування проводили виготовлення зразків шляхом набивання ф-ХТС на лабораторному копрі та відлік часу витримки зразків на повітрі при кімнатній температурі з моменту їх виготовлення. Визначення фізико-технологічних властивостей структурованих (затверділих) ф-ХТС проводили на зразках (Ш50х50) за загальноприйнятими методиками [3, 5].

Результати досліджень та їх обговорення. Результати проведених досліджень надані у вигляді залежностей на рис. 1 і рис. 2.

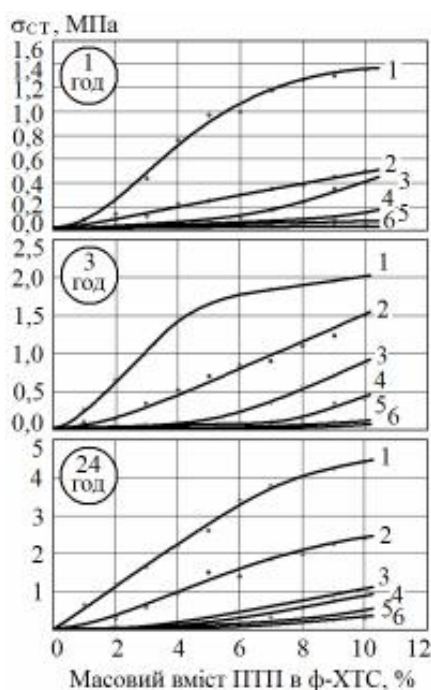


Рисунок 1 – Залежність міцності на стиск ф-ХТС через 1, 3 і 24 години з моменту її виготовлення від масового вмісту в ній ПТП: 1 – ПГВФ; 2 – ПГПНЕ; 3 – ПАУДБ; 4 – ПБМЦ; 5 – ГАС-2; 6 – ГАС-3

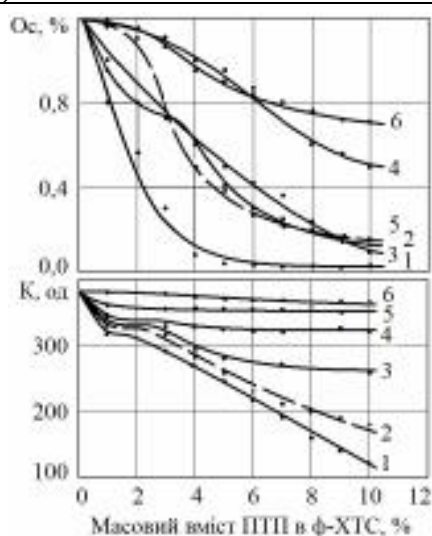


Рисунок 2 – Залежність обсіпальності і газопроникності ф-ХТС через 24 годин після її приготування від масового вмісту в ній ПТП:

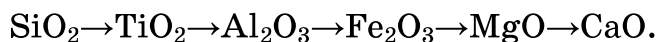
1 – ПГВФ; 2 – ПГПНЕ; 3 – ПАУДБ; 4 – ПБМЦ;
5 – ГАС-2; 6 – ГАС-3

З аналізу ходу залежностей рис. 1 випливає, що зі збільшенням тривалості витримки зразків і маси ПТП, введеного в ф-ХТС, величина межі міцності ф-ХТС монотонно збільшується. З рис. 2 виходить, що зі збільшенням вмісту ПТП обсіпальність і газопроникність ф-ХТС знижуються. При цьому, найбільшою міцністю на стиск, а також найбільшою газопроникністю і найменшою обсіпальністю характеризується ф-ХТС з ПТП, позначеними як ПГВФ і ПГПНЕ.

З точки зору технологічності, з числа досліджених ПТП найбільший інтерес для ливарних цехів може представити ПГВФ, оскільки його застосування в кількості 8...10 % від маси ф-ХТС забезпечує достатній рівень міцності і обсіпальності для протягання моделі і маніпуляцій зі стрижнем.

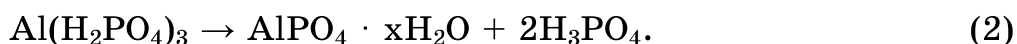
Пил феросиліцію (ПГВФ) являє собою ультрадисперсний матеріал, що складається з частинок сферичної форми. Основним компонентом матеріалу є діоксид кремнію аморфної модифікації. Температура початку хімічної взаємодії кремнезему з ортофосфорною кислотою (утворення $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$), а, отже, і початку твердіння ф-ХТС залежить від модифікацій і виду кремнезему. Мабуть, кремнезем в ПГВФ має саме ту модифікацію, яка вступає в хімічну взаємодію з ортофосфорною кислотою при кімнатній температурі, забезпечуючи структурування ф-ХТС.

На кордоні контакту H_3PO_4 з ПГПНЕ, ПАУДБ, ПБМЦ протікають реакції взаємодії кислоти з активними компонентами ПТП, а саме Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 . Відомо, що по відношенню до оксидів, хімічна активність H_3PO_4 зростає у відповідності з наступним рядом:



Тобто, в даному випадку найбільш вірогідним і вирішальним є хімічна взаємодія H_3PO_4 з Al_2O_3 , оскільки вміст Al_2O_3 в даних ПТП значно більше вмісту інших оксидів [9...11].

Мінералогічний склад бокситів представлений в основному гідрооксидами і оксигідрооксидами алюмінію [12, 13]. З цього випливає, що в ПАУДБ і ПБМЦ присутні не тільки оксиди, але і гідрооксиди і оксигідрооксиди алюмінію, заліза і мінерали порожньої породи. В цьому випадку, виходячи з того, що основну частку оксидів в цих ПТП становить оксид алюмінію, найбільш ймовірним є проходження наступних хімічних реакцій:



Найбільш ефективна щодо сполучної дії фосфатна зв'язка відповідає за складом однозаміщеному фосфату алюмінію $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$. Якщо процес фосфатного твердіння зупиняється на стадії (1), то маса довгий час буде зберігати свої формувальні властивості, так як $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ розчинний у воді. Якщо процес закінчується реакцією (2), то маса стає абсолютно непридатною для формування через утворення нерозчинного у воді AlPO_4 .

Відносно ф-ХТС з ГАС-2 і ГАС-3 слід зазначити, що можливість твердіння такої суміші при кімнатній температурі визначається валентністю катіонів Mn, Fe, Co і т.п. Зокрема, зі збільшенням валентності катіона Mn температура початку хімічної реакції з ортофосфорною кислотою збільшується, а інтенсивність її проходження – знижується [9...11, 14]. В ПТП з позначенням ГАС-2 і ГАС-3 основним хімічно активним оксидом є MnO (див. табл. 1), що і забезпечує структурування ф-ХТС.

За результатами обробки експериментальних даних, для випадку, коли формувальна (стрижнева) суміш набуває остаточної міцності, перебуваючи ще на моделі вилівка (в стрижневому ящику), встановлена закономірність зміни обсіпальності від величини газопрони-

кності і міцності при стисненні, яка описується наступною емпіричною формулою:

$$O_c = A \cdot \left(\frac{K}{\sigma_{cm}} \right)^f, \quad (3)$$

де A – коефіцієнт, що враховує параметри фракційного складу піску і способу виготовлення зразка; f – показник ступеня.

Для випадку, коли формувальна (стрижнева) суміш набуває остаточної міцності, перебуваючи поза моделлю вилівка (стрижневого ящику), залежність обсіпальності від середніх величин газопроницності і міцності при стисненні, а також часу з моменту приготування ф-ХТС, описується наступною емпіричною формулою:

$$O_c = \tau^{0,1} \cdot (0,001 \cdot Z)^{0,5}, \quad (4)$$

$$Z = \frac{0,1 \cdot K}{\sigma_{cm}} \text{ або:}$$

$$O_c = \frac{\tau^{0,1}}{100} \cdot \sqrt{\frac{K}{\sigma_{cm}}}, \quad (5)$$

де τ – час з моменту приготування ф-ХТС, год; K – газопроницність зразка з ф-ХТС через 24 год з моменту закінчення його виготовлення, од; σ_{cm} – межа міцності при стисненні ф-ХТС через час τ , МПа.

Формули (4) і (5) застосовні для O_c ф-ХТС в інтервалі зміни τ від 1 до 24 год. Результати зіставлення експериментальних і розрахованих за формулою (1) даних надані у вигляді залежностей на рис. 3, де експериментальні дані позначені точками, а розрахункові – кривими.

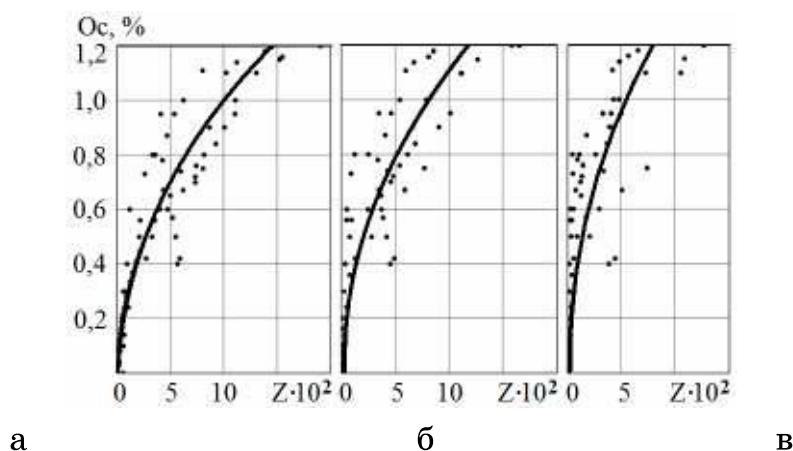


Рисунок 3 – Залежності $O_c=f(Z)$ при $\tau = 1$ год (а), $\tau = 3$ год (б) і $\tau = 24$ год (в)

З викладеного випливає, що ефективність використання ПТП в ф-ХТС в основному зумовлена величиною питомої хімічно активної площі поверхні ПТП. Виходячи з цього, використовуючи дані табл. 1, побудували залежність межі міцності ф-ХТС від величини питомої хімічно активної площі поверхні ПТП при 10% ПТП в ф-ХТС і $\tau = 24$ год, яка надана на рис. 4.

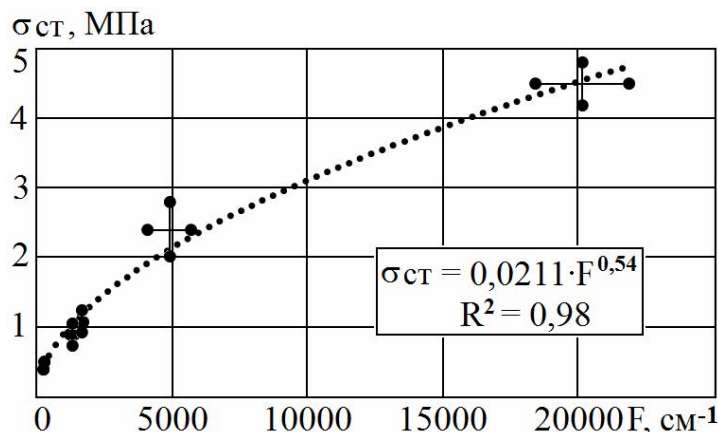


Рисунок 4 – Залежність межі міцності (середнє значення) при стисненні структурованих зразків ф-ХТС (через 24 години з моменту виготовлення) від питомої хімічно активної площі поверхні ПТП

З аналізу ходу залежності на рис. 4 випливає, що зазначений параметр (F) може бути одним з основних критеріїв при виборі будь-якого ПТП для ф-ХТС.

Висновки. За результатами системного дослідження встановлено, що для виготовлення ф-ХТС можливо і доцільно використовувати ПТП. Зі збільшенням вмісту ПТП (до 8...10%, за масою) межа міцності на стиск підвищується для всіх складів ф-ХТС, а величини обсіпальності і газопроникності знижуються. Кращим з досліджених ПТП є пил газоочищення виробництва феросиліцію з величиною питомої площі поверхні 22000 см²/г при вмісті 8...10% від маси ф-ХТС. Встановлено, що величина обсіпальності форм і стрижнів знаходиться в прямій залежності від величини їх газопроникності і в зворотній залежності від величини межі міцності при стисненні. При виборі ПТП для використання в складі ф-ХТС в числі іншого слід виходити і з величини питомої хімічно активної (F) площі поверхні ПТП. Ефективність застосування ПТП тим вище, чим більше величина F.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пономаренко О.И. Экология производства ХТС в литейном производстве / О.И. Пономаренко, Н.С. Евтушенко, Т.В. Берлизева // Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве: международ. науч.-техн. конф. 12–16 сентября 2011 г. : тезисы докл. – Краматорск: ДГМА, 2011. – С. 143–145.
2. Ткаченко С.С. Станкостроение и модернизация литейного производства / С.С. Ткаченко, В.С. Кривицкий // Тр. 8-й Всерос. науч.-практ. конф. «Литейное производство сегодня и завтра» 23–25 июня 2010 г.: тезисы докл. – Санкт-Петербург, 2010. – С. 3–11.
3. Дорошенко С.П. Формовочные материалы и смеси / С.П. Дорошенко, В.П. Авдокушин, К. Русин, И. Мацашек. – К.: Выща шк., 1990; Прага: СНТЛ, 1990. – 415 с.
4. Формовочные материалы и технология литейной формы: Справ. / С.С. Жуковский, Г.А. Анисович, Н.И. Давыдов, и др.; Под общ. ред. С.С. Жуковского. – М.: Машиностроение, 1993. – 432 с.
5. Жуковский С.С. Формы и стержни из холодно-твердеющих смесей / С.С. Жуковский, А.М. Лясс. – М.: Машгиз, 1978. – 212 с.
6. Васин Ю. П. Новое связующее для холоднотвердеющих смесей / Ю.П. Васин, А.А. Кругликов, З.Я. Иткис, В.А. Ширинкин // Литейное производство. – 1975. – № 4. – С. 18–19.
7. Гофеншефер Л.И. Полупостоянные формы с ортофосфатными связующими для медных отливок / Л.И. Гофеншефер, В.И. Рыжов, В.М. Чурсин // Литейное производство. – 1986. – № 7. – С.14–15.
8. Илларионов И. Е. Исследование и разработка стержневых смесей на основе алюмо- и магнийалюмофосфатных связующих / И.Е. Илларионов, Г.П. Королев, Н.В. Багрова // Литейное производство. – 1988. – № 6. – С. 14–16.
9. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 2: Даффа-Меди Х46 / Редкол.: Кнуняц И.Л. (гл. ред.) и др. – М. : Сов. энцикл., 1990. – 671 с.
10. Ван Везер. Фосфор и его соединения. – ИЛ, 1962. – С. 87–100, С. 211–217.
11. Будников П.П. Огнеупорные бетоны на фосфатных связках / П.П. Будников, Л.Б., Хорошавин. – М.: Металлургия, 1971. –192 с.
12. Копейкин В.А. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих / В.А. Копейкин, В.С. Климентьева, Б.Л. Красный – М.: Металлургия, 1986. – 102 с.
13. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учебное пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
14. Туркина Л.И. Использование металлургического магнезита в магнийфосфатных формовочных смесях / Л.И. Туркина, Л.Г. Судакас // Литейное производство. – 1986. – № 6 – С.12–13.