

Селівьорстов В.Ю., Доценко Ю.В.

## Аналіз ефективності перемішування компонентів залізофосфатної суміші у сухому стані

Selivorstov V., Dotsenko Yu.

### Analysis of the mixing efficiency of the components of the iron-phosphate mixture in the dry state

Представлені результати досліджень впливу часу перемішування вихідних компонентів у сухому стані на ступінь засвоєння залізовмісної складової формувальних та стрижневих залізофосфатних холоднотвердіючих сумішей. Експериментально визначений відсоток засвоєння дисперсної залізовмісної складової через кожну хвилину перемішування в лабораторних бігунах при загальному часі перемішування протягом 15 хвилин. Використовуючи оригінальну методіку відокремлювання часток, під мікроскопом відділяли частинки окалини, що не засвоїлися (не розподілилися на поверхні піщинок), і зважували їх. Отримані залежності ступеня засвоєння металеві складової залізофосфатної суміші від часу перемішування при різному її початковому вмісті. Показано, що найбільший ступінь засвоєння залізовмісної складової залізофосфатних сумішей досягається в результаті перемішування складових суміші протягом перших чотирьох – п'яти хвилин. Потім цей показник починає знижуватися, оскільки починають руйнуватися піщинки під дією навантаження валків бігунів, а також знижуються сили електростатичної взаємодії між поверхнями піщинок і дисперсійним середовищем в порівнянні з силами взаємного тяжіння між дисперсними частинками залізовмісного компоненту суміші. Опіраючись на приведений аналіз теоретичних положень та отриманих результатів експериментальних досліджень, висловлене припущення про можливість регулювання умов і параметрів твердіння фосфатних пов'язувальних систем, зокрема використанням залізовмісного наповнювача певної дисперсності та перемішуванням компонентів суміші в сухому стані протягом певного часу. Відомо, що для перемішування компонентів і засвоєння необхідної частини залізовмісної складової суміші використовується значна кількість енергії (в залежності від типу використовуваного агрегату). Для зниження енергоємності цього процесу актуальною задачею є визначення ступеня засвоєння залізовмісної складової фосфатних холоднотвердіючих сумішей при їх виготовленні за допомогою перемішування складових саме в сухому стані.  
Ключові слова: залізофосфатна холодно-твердіюча суміш, перемішування в сухому стані, взаємодія, адгезія, експеримент, дослідження, залежність

The results of researches of influence of time of mixing of initial components in a dry condition on degree of assimilation of iron-containing component of forming and core iron-phosphate cold-hardening mixes are presented. The percentage of assimilation of the dispersed iron-containing component after each minute of mixing in laboratory runners with a total mixing time of 15 minutes was determined experimentally. Using the original method of particle separation, under the microscope were separated scale particles that were not assimilated (not distributed on the surface of the sand), and weighed them. The dependences of the degree of assimilation of the metal component of the iron-phosphate mixture on the mixing time at different initial contents are obtained. It is shown that the highest degree of absorption of the iron-containing component of iron-phosphate mixtures is achieved by mixing the components of the mixture for the first four to five minutes. Then this figure begins to decrease as the grains begin to collapse under the action of the rolls of the runners, and the forces of electrostatic interaction between the surfaces of the grains and the dispersion medium are reduced compared to the forces of mutual gravity between the dispersed particles of iron-containing component of the mixture. Based on the analysis of theoretical positions and the results of experimental studies, the assumption is made about the possibility of adjusting the conditions and parameters of solidification of phosphate binder systems, in particular using iron-containing filler of a certain dispersion and mixing the components in the dry state for some time. It is known that for mixing the components and assimilation of the required part of the iron-containing component of the mixture uses a significant amount of energy (depending on the type of unit used). To reduce the energy consumption of this process, the urgent task is to determine the degree of assimilation of the iron-containing component of phosphate cold-hardening mixtures in their manufacture by mixing the components in the dry state.

Keywords: iron-phosphate cold-hardening mixture, mixing in the dry state, interaction, adhesion, experiment, research, dependence

**Вступ.** Процеси, що супроводжують твердіння металофосфатних холоднотвердіючих сумішей (ХТС), можна представити у вигляді міжчастинкових (утворення коагуляційної структури і кристалізаційно-конденсованих контактів), дифузійних явищ (транспортування рідини з розчиненими іонами через прошарок гідратних новоутворень) і міжфазової взаємодії (розчинення, кристалізація). Адгезія в системах тверде тіло – рідина (Т – Р) зумовлюються, передусім, електростатичною взаємодією полярних функціональних груп молекул рі-

дкої фази з атомами, що входять до складу решітки твердого тіла (електростатична адсорбція), а також утворенням хімічних зв'язків.

Відомо також, що керування адгезійною міцністю суміші можливе через керування хімічними і електричними властивостями поверхні наповнювача або поверхонь склеювання, що може бути досягнуто, в тому числі, підбором фазового складу твердої фази, пасивацією або активацією кислотно-основних центрів шляхом адсорбування необхідних іонів.

Селівьорстов Вадим Юрійович – д.т.н., проф. НМетАУ

Доценко Юрій Валерійович. – к.т.н., доц. НМетАУ

Selyverstov V. - doctor of engineering's sciences, professor NMetAU

Dotsenko G. – c.t.s. assistant professor NMetAU

**Аналіз літературних даних та постановка проблеми.** Питання, що пов'язані з підготовкою вихідних матеріалів, їх керованим структуруванням та приготуванням формувальних та стрижневих сумішей на основі кварцового піску незмінно привертають увагу технологів і дослідників. Особливо це стосується сумішей з екологічно сприятливим (безпечним) типом пов'язника, до яких можна віднести рідке скло або металофосфатні композиції з використанням, зокрема, залізної окалини. Саме завдяки поєднанню ефективних технологій обробки зернистих матеріалів та сумішей в процесі зміцнення можливо досягати поліпшення значущих властивостей ливарної форми або стрижня [1 – 4].

Наслідком протікання процесів адсорбції іонів і молекул на поверхні твердого наповнювача є перерозподіл електричних зарядів поблизу поверхні та утворення подвійного електричного шару (ПЕШ). Атомні угруповання, що утворюють зовнішню оболонку іонної частини ПЕШ, знаходяться під впливом достатньо сильних електростатичних полів поверхні, поляризується, що призводить до упорядкованої структури адсорбованого шару молекул розчинника, армованого полімерними аніонами зв'язки [5 - 8].

Згідно з уявленнями І.Ф. Єфремова [5, 7], при адсорбції поляричних молекул на активній поверхні мінеральних частинок виникає орієнтований полі молекулярний шар, причому ефект орієнтації диполів поширюється до десятків нанометрів для низькомолекулярних рідин, до сотень нанометрів для високомолекулярних. В утвореному шару вода зазвичай знаходиться в особливому «стислому» стані та набуває властивостей квазітвердого тіла, що суттєво посилює міцність адгезійного контакту і є одним із факторів, що призводять до міцного зчеплення частинок дисперсного наповнювача. При наближенні поверхонь твердих частинок між ними утворюються водні мостикові контакти за рахунок формування «замкових структур», в яких беруть участь молекули води, які міцно втримуються поверхнею, поверхневі гідроксигрупи і орієнтовані в об'ємі розчина поляричні молекули, агреговані водневими зв'язками [9].

Атоми твердого тіла, що знаходяться на поверхні, характеризуються не насиченістю хімічних зв'язків, унаслідок чого мають іншу спорідненість до електрона, ніж атоми в об'ємі. Існують наступні види поверхневих станів:

- катіон або аніон, некомпенсований необхідним числом іонів протилежного знаку (іонна ненасиченість). Дія електричних полів таких іонів зумовлює іон-дипольну взаємодію з молекулами розчинника (води) і гідроксильними групами розчинних полі молекулярних комплексів з утворенням більш або менш міцних зв'язків (наприклад, водневих).

- катіони в кристалах (наприклад, іони заліза) мають вільні орбіталі і характеризуються акцепто-

рними властивостями. Аніони (наприклад, кисень) можуть мати неподілені електронні пари і характеризуватися донорськими властивостями. Таким чином, поверхневі атоми можуть представляти собою кислотні або основні центри Льюїса, що приймають участь в утворенні достатньо міцних адгезійних зв'язків по донорсько-акцепторному механізму. Зокрема, показано [10], що адсорбція води на алюмосилікатах зумовлена не тільки виникненням водневих зв'язків, а й частковим затягуванням електронних пар кисню до решітки алюмосилікату або оксиду алюмінію. Аналогічним чином в утворенні донорсько-акцепторних зв'язків можуть брати участь і активні групи полімерних утворень, що виникають при поліконденсації кислотних фосфатів і хімічній взаємодії пов'язника з поверхнею наповнювача.

- для твердих тіл з переважно ковалентним або металевим хімічним зв'язком характерним є наявність на поверхні досить активних мікроскопічних груп поверхневих атомів, які мають обірвані зв'язки (вільна орбіталь, що пов'язує, з великою спорідненістю до електрона; зайнята орбіталь, що пов'язує, з низьким потенціалом іонізації). Поверхневі атоми з обірваним зв'язком володіють більш високою хімічною активністю і легко вступають до окиснювально-відновних реакцій, що супроводжуються передачею електрона і призводять до утворення двомірних поверхневих сполучень (наприклад, двомірних оксидних плівок на металевих поверхнях). Ці поверхневі сполучення є досить стійкими завдяки зниженню надлишкової поверхневої енергії та беруть участь в утворенні міцних адгезійних контактів з молекулами фази, що цементує. Зокрема, цим пояснюється міцна адгезія фосфатів до поверхонь перехідних металів [11].

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.

Опираючись на наведені положення, можна говорити про можливість регулювання умов і параметрів твердіння фосфатних пов'язувальних систем, зокрема, використанням залізовмісного наповнювача певної дисперсності та перемішуванням компонентів суміші в сухому стані протягом певного часу. Оскільки для перемішування компонентів і засвоєння необхідної частини залізовмісної складової суміші використовується значна кількість енергії (в залежності від типу використовуваного агрегату), зниження загальної енергоємності цього процесу також є актуальною проблемою.

**Мета дослідження.** Встановити ступінь засвоєння залізовмісної складової залізофосфатної холоднотвердіючої суміші при перемішуванні компонентів в сухому стані.

**Завдання дослідження.** Отримати залежності кількості засвоєної залізної окалини від часу перемішування з кварцовим піском в катковому змішувачі при різному її початковому вмісті в суміші.

**Матеріали та методи дослідження.**

В ході проведення експерименту був визначений відсоток засвоєння дисперсної залізвмісної складової при сухому перемішуванні складових через різний проміжок часу з використанням методики відокремлювання часток [12].

Випробування проводилися наступним чином: кварцовий пісок та дисперсну залізвмісну частину

суміші (подрібнену окалину) завантажували до лабораторних бігунів і перемішували протягом 15 хвилин. Пробу відбирали через кожну хвилину. Під мікроскопом МБС-1 частинки окалини, що не засвоїлися і, відповідно, не розподілилися на поверхні піщинок, відокремлювали, потім зважували на лабораторних вагах Axis A500 з точністю до 0,01 гр.

**Результати дослідження.**

Результати опрацювання під мікроскопом кожної з проб представлені на рис. 1.

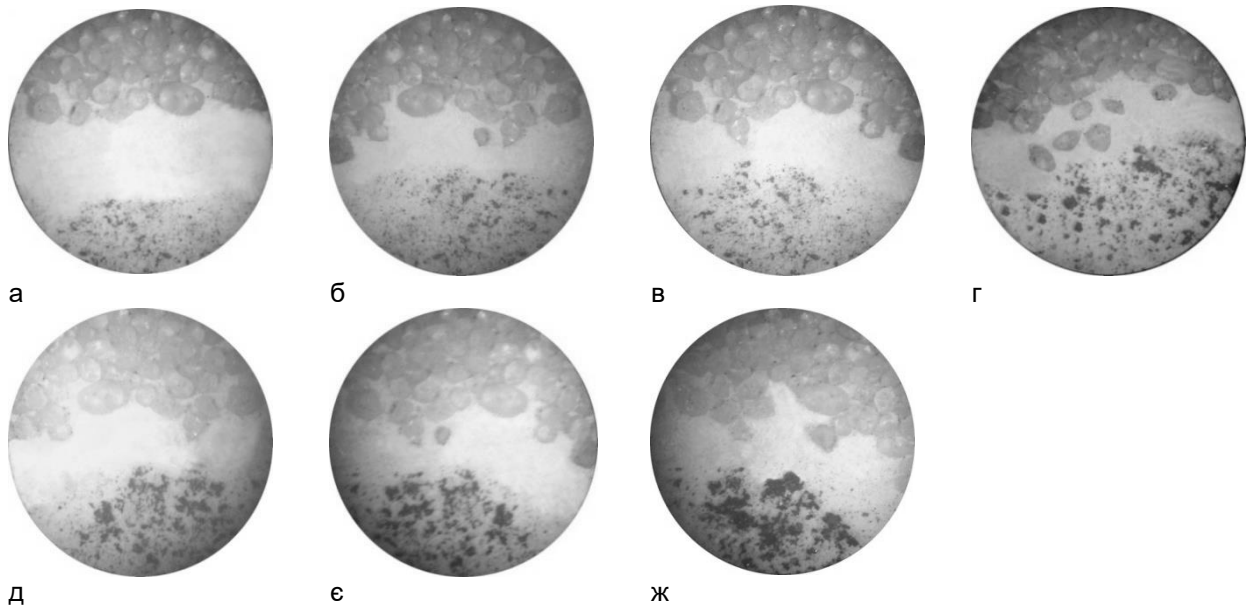


Рисунок 1 - Зразки суміші після перемішування протягом різного часу: а – 1 хв., б – 2 хв., в – 3 хв., г – 4 хв., д – 5 хв., е – 6 хв., ж – 7 хв., х24.

Після цього за формулою (1) визначався відсоток засвоєння дисперсної залізвмісної складової.  
 $x = b/a \cdot 100\%$ , (1)  
 де x – кількість засвоєної дисперсної залізвмісної складової суміші, %;

а – вихідна кількість дисперсної залізвмісної складової, г;  
 б – кількість дисперсної залізвмісної складової, яка не засвоїлася в ході перемішування, г.  
 Результати експериментів приведені в табл. 1 та на рис. 2.

Таблиця 1 – Рівень засвоєння залізвмісного компоненту в процесі перемішування

Кількість початково внесеної окалини, %	Відсоток засвоєної окалини через, хв.														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
1	20,3	70,0	83,5	86,1	85,8	85,2	85,2	85,4	84,7	83,9	83,1	82,4	80,0	77,3	76,1
2	20,8	64,5	77,3	84,7	85,0	85,1	85,3	84,7	83,9	80,1	79,7	79,5	77,3	75,9	75,0
3	21,1	56,6	74,9	83,8	84,1	80,8	80,3	80,1	78,8	77,2	76,3	75,1	74,9	73,4	71,2
4	19,8	50,1	70,0	75,2	75,0	74,6	74,1	73,2	72,1	71,6	69,8	67,3	66,1	65,8	65,0
5	19,2	46,3	59,4	62,3	65,0	64,9	63,8	63,2	61,6	60,0	59,2	58,3	57,2	55,3	55,1
6	18,9	38,5	54,9	61,2	60,2	57,3	55,6	55,0	54,1	53,7	52,2	50,1	49,7	48,5	47,6
7	18,5	36,2	47,4	55,2	54,4	52,7	53,1	52,9	52,2	50,8	50,0	48,3	47,6	45,4	44,9

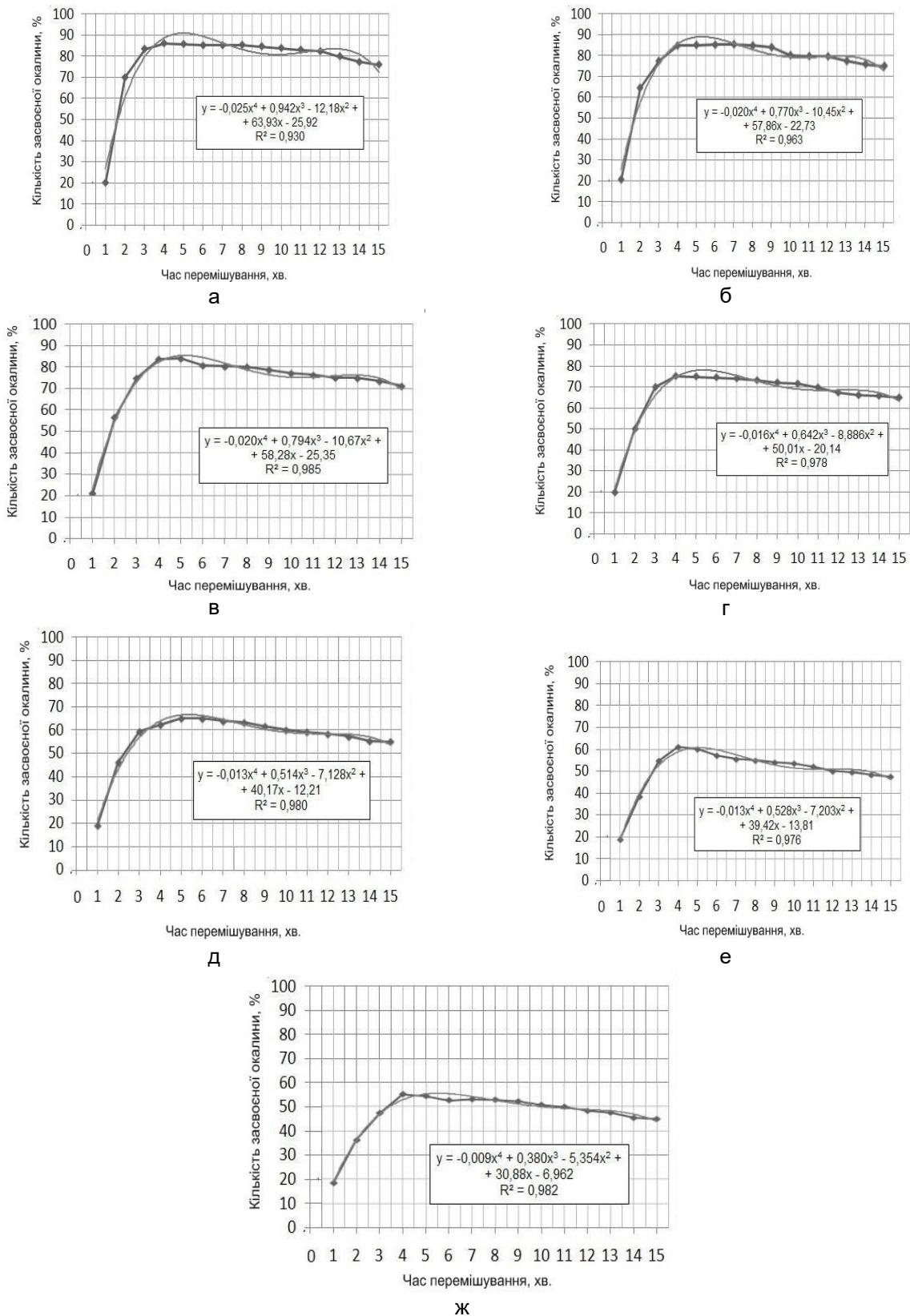


Рисунок 2 - Залежність ступеню засвоєння металевої складової залізофосфатної суміші від часу перемішування при різному її початковому вмісті: а – 1%; б – 2%; в – 3%; г – 4%; д – 5%; е – 6%; ж – 7%

**Обговорення результатів.**

Як видно з наведених вище даних, що представлені на графіках, найбільший ступінь засвоєння залізовмісної складової залізофосфатних сумі-

шей при її різному початковому вмісті досягається в результаті перемішування складових суміші протягом перших чотирьох – п'яти хвилин. Потім цей показник починає знижуватися, оскільки, по-

перше, починають руйнуватися піщинки під дією навантаження валків бігунів, а по-друге, сили електростатичної взаємодії між поверхнями піщинок і дисперсійним середовищем знижуються в порівнянні з силами взаємного тяжіння між дисперсними частинками залізовмісного компоненту суміші.

#### Висновки:

Встановлена можливість та умови отримання плакованих оксидами заліза кварцових пісків за для забезпечення утворення в'язучої композиції та зміцнення в ході твердіння фосфатних систем.

Експериментально визначені залежності впливу тривалості перемішування кварцового піску та залізовмісної складової залізофосфатної суміші на

ступінь засвоєння залізовмісного компоненту, що визначалися за допомогою розробленої методики відокремлювання часток. Встановлено, що ці залежності апроксимуються з найбільшою достовірністю (0,930 – 0,985) за допомогою поліномів 4-го ступеню.

Встановлено, що для отримання найбільш високого ступеня засвоєння залізовмісного компоненту залізофосфатних холоднотвердіючих сумішей і зниження енергоємності цього процесу, рекомендується перемішувати їх вихідні складові в сухому стані не більше чотирьох – п'яти хвилин при використанні каткового змішувача в залежності від даного гранулометричного складу компонентів.

#### Reference

1. Solonenko L.I., Usenko R.V., Uzlov K.I., Dziubina A.V., Rapiakh S. I. (2020). Carbonization and crushability of structured sand-sodium-silicate mixtures. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, № 5. – P. 40-46. (Фахове видання, Scopus, ISSN 2071-2227, ISSN 2223-2362 electronic).
2. Solonenko L.I., Usenko R.V., Dziubina A.V., Uzlov K.I., Rapiakh S. I. (2020). Sodium silicate solute foaming in a flat slot-type capillary under microwave radiation influence. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. № 6. – P. 34-40. (Фахове видання, Scopus, ISSN 2071-2227, ISSN 2223-2362 electronic).
3. Rapiakh S. I., Solonenko L.I., Bilyi O.P., Kimstach T.V., Uzlov K.I. (2020). Heating rate of granular inorganic materials by microwave radiation. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. – № 2. – P. 37-41. (Фахове видання, Scopus, ISSN 2071-2227, ISSN 2223-2362 electronic).
4. Solonenko L.I., Uzlov K.I., Mamuzich I., Kimstach T.V., Bilyi O.P., Rapiakh S. I. (2021). Kinetics of quartz sand and its mixtures drying by microwave radiation. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*. № 1. – P. 68-77. (Фахове видання, Scopus, ISSN 2071-2227, ISSN 2223-2362 electronic).
5. Efremov I.F. *Periodicheskie koloidal'ny'e struktury*. – L.: Khimiya, 1971 – 190 s.
6. Rebinder P.A. *Problemy obrazovaniya dispersnykh sistem, fiziko-khimicheskaya mekhanika dispersnykh struktur i tverdyykh tel // Sovremennyye problemy fizicheskoy khimii*. Pod red. Ya.I. Gerasimova. T.3. – M.: Izd-vo MGU, 1968. – S.334 – 414.
7. Efremov I.F., Rozental' O.M. *Model' polarizovannoy kleevoj proslojki // ZhPKh*. – 1973. – T.46. - #12. – S.2671 – 2675.
8. Deryagin B.V., Krotova N.A., Smilga V.P. *Adgeziya tverdyykh tel*. – M.: Nauka, 1973. – 278 s.
9. Sychev M.M., Umanova T.F. *Svyazuyushhie svoystva vody i polyarnyykh organicheskikh zhidkostej // Nestroitel'ny'e vyazhushhie veshhestva*. – L.: LTI, S. 56–60.
10. Krylov O.V., Kiselev F.V. *Adsorbtsiya i kataliz na perekhodnykh metallakh i oksidakh*. – M.: Khimiya, 1981. – 286 s.
11. Kingery W. D. *Fundamental Study of Phosphate Bonding in Refractories // J. Amer. Ceram. Soc.* – 1950. – V. 33. – P.1232 – 1236.
12. «Metodika viznachennya stupenya podri'bnennya zali'zovmi'snoyi skladovoyi zali'zofosfatnikh kholodnotverdi'yuchikh sumi'shej pi'slya podri'bnennya v kul'ovomu mlini»; svi'docztvo pro reyestracziyu avtors'kogo prava na tvir /Seli'vorstov V.Yu., Loyevs'ka O.O. – # 36401; data reyestracziyi 04.01.2011.

Отримано/Received: 15.02.2021