

УДК 621.742.22

**Ю. А. Свинороев**

Южнороссийский политехнический университет имени М. И. Платова (НПИ), Новочеркасск

## ПОВЫШЕНИЕ СВЯЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НА ИХ ОСНОВЕ СОВРЕМЕННЫХ ЛИТЕЙНЫХ СВЯЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ

*Методы повышения связующей способности технических лигносульфонатов являются эффективным инструментом совершенствования технологических процессов литья. Они позволяют комплексно решать вопросы ресурсосбережения и экологии, поскольку расширение области применения лигносульфонатов позволяет сократить использование в производстве дорогостоящих и экологически опасных синтетических смол и масляных связующих. В этой связи целесообразно сделать оценку эффективности использования методов воздействия на лигносульфонаты для повышения их связующей способности с целью практического применения этих инструментов в производстве отливок.*

**Ключевые слова:** методы повышения связующей способности, связующие материалы, технические лигносульфонаты, связующая способность.

*Методи підвищення в'язучої властивості технічних лігносульфонатів є ефективним інструментом удосконалення технологічних процесів лиття. Вони дозволяють комплексно вирішувати питання ресурсозбереження та екології, оскільки розширення області застосування лігносульфонатів дозволяє скоротити використання у виробництві дорогих та екологічно небезпечних синтетичних смол та масляних в'язучих матеріалів. У зв'язку з цим доцільно оцінити ефективність використання методів впливу на лігносульфонати для підвищення їх в'язучої властивості з метою практичного застосування цих інструментів у виробництві виливок.*

**Ключові слова:** методи підвищення в'язучої властивості, в'язучі матеріали, технічні лігносульфонати, в'язуча властивість.

*Methods of rising up the binding capability of technical lignosulfonates are the effective instrument to improve casting technological processes. They allow to solve complexly the ecological and resource-saving problems, because the extension of lignosulfonates' usage allows reducing of the expensive and ecologically dangerous synthetic resins and oily binds' industrial usage. In this connection it is expedient to make the effectiveness' valuation of the methods of impact on lignosulfonates for their binding capability's raising aiming the practical applying of these instruments in the producing of casting.*

**Key words:** methods of rising up binding capability, binding materials, technical lignosulfonates, binding capability.

### *Постановка проблемы*

Одной из главных причин, ограничивающих области применения технических лигносульфонатов (ЛСТ) в качестве связующих материалов для производства литья, является нестабильность их свойств и малая связующая способность при том, что этот вид связующих материалов (среди всей номенклатуры используемых материалов данного типа) наиболее дешевый, не дефицитный и наиболее экологически чистый.

Расширение объемов использования ЛСТ в производственных процессах – яркий пример комплексного подхода к решению проблем современного производства, поскольку в этом случае выполняется целый ряд требований и условий безопасной организации производственных процессов, а именно: снижается себестоимость продукции; улучшается экологическая обстановка в районах размещения данного производства (из производственного цикла выводятся, полностью или частично, потенциальные источники вредных выбросов – масляные связующие типа КО, УСК, СКТ и синтетические смолы, продукты термической деструкции которых являются токсичными и канцерогенными веществами, а ЛСТ их замещает); улучшаются санитарно-гигиенические условия труда на рабочих местах (связующие – источники генерации токсинов полностью или частично замещены ЛСТ); происходит экономия дорогостоящего ресурса (например, синтетических смол), снижается ресурсоемкость производства; технологический процесс переориентируется на сырье, производимое из возобновляемого экологически чистого ресурса; применяется технологичный связующий материал.

*Анализ последних исследований и публикаций.* Основной вектор современных научных разработок в части поиска, оптимизации составов и непосредственного применения связующих материалов посвящен совершенствованию технологических процессов литья за счет применения современных синтетических смол, комбинирования с различными масляными материалами, расширения использования неорганических связующих, например, различных жидкостекольных композиций и поиск эффективных составов с ЛСТ [1, 2]. Это реализуется за счет применения методов физических, химических, комбинированных воздействий на связующий материал.

Альтернативные решения могут быть найдены за счет расширения использования продуктов, а вернее отходов переработки растительного сырья [2, 3].

*Цель статьи.* Исследование проведено для оценки эффективности известных в научной литературе и разработанных автором [2, 3] методов, способов и приемов воздействий на ЛСТ, направленных на повышение их связующей способности с целью выработки практических рекомендаций по применению этих инструментов в литейном производстве для повышения его эффективности.

*Материалы и результаты исследования.* Определение и реализация эффективных методов повышения связующей способности ЛСТ возможна лишь при выполнении следующих условий: во-первых, при представлении общей перспективности этого направления как общего инструмента решения проблем повышения эффективности технологических процессов литья; во-вторых, при понимании природы материала как объекта целенаправленного воздействия; в-третьих, при представлении всего арсенала возможных способов реализации данной задачи.

Перспективность этого направления совершенствования технологических процессов литья диктуется необходимостью разработки и применения экологически чистых, относительно дешевых, доступных, технологичных и, в то же время, технически эффективных связующих материалов. Схема потенциальных возможностей ЛСТ как инструмента совершенствования литейных технологий приведена на рис. 1.

Объектом исследования являются технические лигносульфонаты – ЛСТ. Рассмотрим их физико-химическую природу. Это вторичный продукт переработки отходов (сульфитного щелока) при делигнификации древесины в процессе сульфитной варки в технологии производства целлюлозы.

На микроуровне ЛСТ представляют из себя полидисперсную коллоидную си-

## Проблемы технологии формы

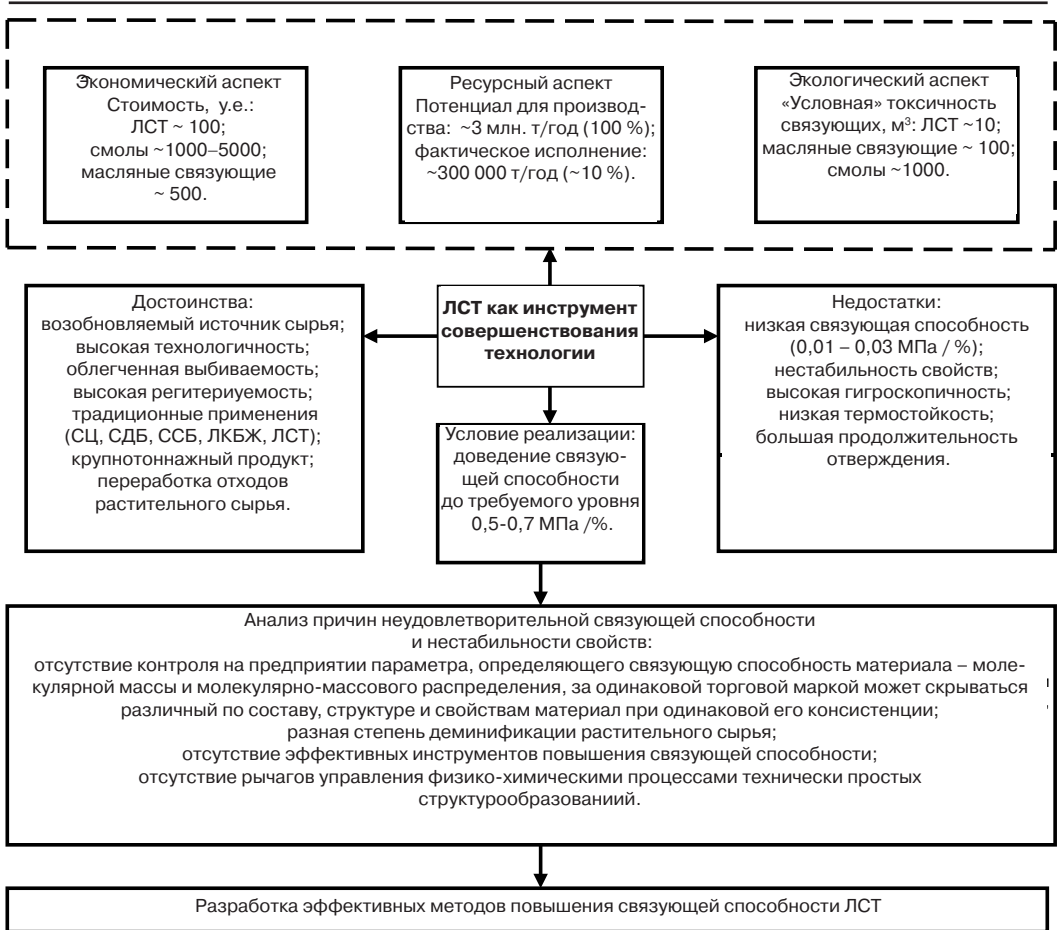


Рис. 1. Концептуальная схема решения проблемы повышения связующей способности ЛСТ как инструмента совершенствования литейных технологий

стему, состоящую из олигомерных цепей лигносульфоновых кислот. Это позволяет предположить, что при определенных условиях возможен процесс сшивки олигомерных цепей ЛСТ в линейный или пространственный полимер. Из этого следует, что решение данной задачи лежит в плоскости поиска способов, обеспечивающих протекание процессов структурообразования ЛСТ с образованием трехмерных сетчатых структур, что в интегральном выражении обеспечит повышенные прочностные характеристики непосредственно литейных стержней и форм.

Эффективность того или иного метода можно оценивать по степени повышения связующей способности ЛСТ, при этом необходимо контролировать изменение скорости отверждения и влияние рассматриваемого воздействия на стабильность свойств лигносульфонатных связующих. Связующая способность ЛСТ оценивается по прочности на разрыв образца технологической пробы в соответствии с ТУ 13-0281036-05-04. Как правило, этот показатель для ЛСТ соответствует 0,4-0,6 МПа или 0,08-0,12 МПа/% связующего в смеси. Если проводить оценку по удельной связующей способности, то ЛСТ в значительной степени уступает другим связующим материалам (как правило, для традиционно применяющихся, так называемых «эффективных связующих», этот показатель соответствует 0,5-0,8 МПа/%, то есть на порядок выше).

Для устранения указанных недостатков ЛСТ известно большое разнообразие методов обработки и различных технологических приемов, однако на практике, в силу разных причин, эффективными оказались лишь несколько из них.

В силу ужесточающихся требований к технологическим процессам литья в

аспектах обеспечения норм охраны труда и экологии в литейном производстве все более широко находят применение различные методы повышения технологических свойств связующих материалов, получившие название активации [1, 4].

Термин «активация» и производная от него «активизация» происходят от латинского слова «*activus*», обозначающего деятельность [4]. Он охватывает усиление механических, физических, химических и технических функций, свойств, процессов, действий и содержательно отождествляет: активацию, активизацию, активизаторы, активаторы, активизировать, активировать.

В практике активизация известна применительно как к металлическим, так и к неметаллическим материалам с различным толкованием смысла. В одних случаях ее именуют модификацией, в других – интенсификацией, в третьих – активизацией, улучшением. Как отмечает в своих работах Н. Х. Иванов [4], активация – это воздействие, изменяющее свойства, но не меняющее состав предмета по существу.

Применительно к связующим материалам, в частности ЛСТ, термин «активация» характеризует улучшение их свойств в заданном направлении. При этом происходит усиление их активности или реакционной способности, что приводит к повышению связующей способности.

Следует отметить, что терминология, связанная с процессами активации, еще не установилась окончательно. Вообще, в литейном производстве различные способы активации недостаточно разработаны и изучены. Поэтому в этой области активация не играет той роли, которая соответствует ее значительным возможностям.

Появился целый ряд работ, посвященных вопросам активации связующих материалов [1, 2, 5]. Одни из них освещают обработку связующих магнитными и электрическими полями, другие посвящены обработке ультразвуком, третьи охватывают воздействие вакуумированием, вибрацией, теплом и механическими активаторами, четвертые описывают сочетания различных воздействий и т. д.

В связи с обилием работ, посвященных вопросам активации и различным направлениям ее развития, в литейном производстве делаются попытки классификации накопленного материала. Предложено в основу классификации положить способ обработки (воздействия) связующего материала. При этом все имеющиеся методы активации можно разделить на химические, или реагентные, и физические, или безреагентные, а также комбинированные.

К химическим методам активации относятся такие методы, в которых в качестве активатора или модификатора применяются различные химические вещества.

К физической активации относятся методы воздействия различными полями (электрическим, магнитным, механическим и т. д.).

В комбинированной активации применяется сочетание химических и физических методов воздействия на связующие материалы.

Химическая активация, или модифицирование, связана с химическим изменением связующего материала. Опираясь на предложенные принципы классификации и обобщая известный материал, на рис. 2 дана общая классификация методов активации связующих материалов.

Следует отметить, что в связи с интенсивно ведущимися работами в области активации предложенная классификация будет расширяться и дополняться.

Анализируя накопленный опыт, отраженный в научной литературе, можно отметить, что химические методы воздействия на связующие материалы являются наиболее действенными. В этом направлении накоплен большой практический опыт и получены наиболее эффективные результаты. Среди физических способов активации наиболее плодотворными являются термические и отчасти механические методы воздействия, однако эффективность уступает модифицированию, при этом получаемые результаты не устойчивы, их применение сопровождается эффектом «гистерезиса», а сложность и нестандартность установок для их осуществления ставит их в категорию оригиналь-



Рис. 2. Классификация способов повышения связующей способности связующих материалов

ных, в практике работы литейного производства они не нашли широкого применения [2, 3, 5, 6, 7].

В то же время физические методы воздействия эффективны в комбинировании с химическими, в этом случае они могут служить инициаторами начала полимеризационных или поликонденсационных процессов, например, комбинирование с температурным или механическим воздействием. Сложность, многофакторность и, зачастую, неопределенность происходящих при этом процессов приводит к нестабильности результатов, что затрудняет практическое применение этих методов в литейном производстве.

Данная информация позволила спланировать и провести на базе Краснодарского факультета инженерии и менеджмента серию поисковых экспериментов, направленных на выявление наиболее эффективных методов повышения связующей способности ЛСТ. Для этого в качестве модельного состава приготавливалась в лабораторных условиях смесь, состоящая из 94 %мас. наполнителя – кварцевого песка, и 6 массовых частей связующего – ЛСТ. Ориентировались на технологию производства чугунного фасонного литья.

К модельному составу смеси предъявлялись следующие требования:

- «сырая прочность» на цилиндрических образцах  $\geq 0,05$  кг/см<sup>2</sup>;
- «сухая прочность» на образцах – «восьмерках»  $\geq 1,2$  МПа;
- прилипаемость  $\geq 8$  усл. ед.;
- влажность  $\geq 1,8$  %;
- газопроницаемость  $\geq 100$  ед.

В качестве критерия оптимальности целевой функции была взята прочность модельной смеси в высушенном состоянии. Оптимальной считалась смесь, свойства которой имели максимум по сухой прочности и удовлетворяли выше указанным требованиям.

Для приготовления составов модельных смесей использовали следующие материалы:

- песок Верхнеднепровский кварцевый марки 1КО2А ГОСТ 2138-04;
- лигносульфонат технический Сокольского ЦБК ОСТ 13-183-03;
- универсальный стержневой крепитель УСК1 ТУ 38-10741-08;
- химические модификаторы «Эколит», СК, НПВ, рекомендованные для разработки составов смесей и ранее прошедшие апробацию.

Наибольшая эффективность наблюдалась при использовании комплексных модификаторов, включающих в свой состав компоненты, действие которых имеет

строго определенную функциональную направленность. Одна часть комплекса при нагревании инициирует и ускоряет в системе процесс начала структурообразования, другая вступает в химическое взаимодействие с олигомерными молекулами ЛСТ так, что это приводит к образованию трехмерного сетчатого полимера.

Все это, в конечном итоге, обуславливало повышение связующей способности, уменьшение продолжительности отверждения и стабилизировало свойства связующего на основе ЛСТ.

Наиболее эффективными оказались комплексы (модификаторы), включающие сочетания неионогенных поверхностно активных веществ (НПАВ) с некоторыми минеральными кислотами. В этих случаях наблюдалось возрастание связующей способности с 0,3-0,4 до 3,0 МПа и выше, при этом отверждение композиции при комбинированном использовании термической активации (380-400 °С) сокращалось с 12-15 до 1-3 мин.

На этой основе разработан и предложен к использованию новый связующий материал, который позволяет снизить в составе стержневой смеси содержание связующих (КО, УСК), являющихся источником вредных выбросов на этапах технологического процесса с 3,5-4,5 до уровня 0,5-0,8 %, то есть в 5-7 раз.

Данная разработка может быть использована в настоящее время на литейных предприятиях. Издержки, связанные с процессом модифицирования, незначительны.

### Выводы

Проведенный анализ и серии экспериментов установили:

- Наиболее эффективным способом повышения связующих лигносульфонатов являются химические методы, или методы модифицирования, состоящие во введении в состав ЛСТ модификаторов, действие которых обеспечивает формирование трехмерной пространственной полимерной сетки.

- Целесообразно модифицирование применять в комбинации с другими методами обработки ЛСТ, поскольку в этом случае облегчается протекание процессов структурообразования результирующей конструкции образующейся полимерной матрицы.

- Экспериментально установлено, что предварительная механическая обработка на высокоэнергетичных дезинтеграторах является инициирующим фактором для протекания полимеризационных процессов в связующем.

- Применение термоактивации ЛСТ позволяет существенно снизить цикл их отверждения, однако ее применение требует ужесточения регламентации технологических процессов литья.

- ЛСТ является техническим продуктом и представляет собой сложный коллоидный комплекс, являющийся водным раствором солей, как правило натрия, лигносульфоновых кислот с содержанием сухих веществ в пределах 47-51 %, со средней молекулярной массой олигомерных цепей от 5000 до 20000 у.е., все методы повышения их связующих свойств основаны на создании условий структурообразования трехмерных полимерных структур.

- Установлено, что оптимальное содержание модификатора из класса НПАВ в ЛСТ находится в пределах 8-10 %, при таких концентрациях связующая способность композиции максимальна (до 3 МПа).

- Модификатор из класса НПАВ сам по себе не обладает связующей способностью, но его введение в ЛСТ приводит к скачкообразному увеличению прочностных свойств.

Эффект увеличения связующей способности ЛСТ при модифицировании НПАВ наблюдается в тех случаях, когда температура сушки образцов соответствует диапазону 220-250 °С, при этом прочность повышается скачкообразно.



### Список литературы

1. Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия. Справочник / Болдин А. Н., Давыдов Н. И., Жуковский С. С. и др. – М.: Машиностроение, 2006. – 507 с.
2. Yu. Gutko. Theoretical aspects and practical recommendations for use of methods of binding materials modification and mechanical treatment to solve technological and ecological production problems / Yu. Gutko, Yu. Svinoroev, V. Kostrub // Teka commission of motorization and energetic industry in agriculture Lublin university of technology Volodymyr Dal East-Ukrainian national university of Lugansk. – Lublin. – Vol. 12. – № 3. – 2012. – pp. 51-57.
3. Діагностика безпеки розвитку потенціалу підприємства: монографія / О. В. Родіонов, Ю. С. Свинороев та ін. – Луганськ: Ноулідж, 2012. – 292 с.
4. Иванов Н. Х., Провашинский А. Л. Повышение влагоотдачи при обработке воды магнитным полем // В кн.: Прогрессивные методы изготовления литейных форм. Труды II Всесоюз. межвуз. науч. конф. – Челябинск: ЧПИ, 1975. – С. 222-281.
5. Евстигнеев А. И., Петров В. В., Дмитриев Э. А., Беляев И. А. Химическая активация комплексного органического связующего на основе технических лигносульфонатов // Литейное производство. – 2005. – № 5. – С. 18-21.
6. Иткис З. Я., Сидоренкова Л. А. Термохимическая активация технических лигносульфонатов // Литейное производство. – 1985. – № 5. – С. 14-17.
7. Литейное производство: учеб. / В. Д. Белов [и др.]; под общ. ред. В. Д. Белова. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: МИСиС, 2015. – 487с.



### References

1. Boldin A. N., Davydov N. I., Zhukovskiy S. S. et al. (2006) Liteynye formovochnyye materialy. Formovochnyye, stержnevyye smesi i pokrytiya. Spravochnik [Foundry molding materials. Molding, core mixtures and coatings. Directory]. Moscow: Mashinostroenie, 507 p. [in Russian].
2. Gutko Yu., Svinoroev Yu., Kostrub V. (2012) Theoretical aspects and practical recommendations for use of methods of binding materials modification and mechanical treatment to solve technological and ecological production problems. Teka commission of motorization and energetic industry in agriculture Lublin university of technology Volodymyr Dal East-Ukrainian national university of Lugansk. Lublin, Vol. 12, no. 3, pp. 51-57. [in English].
3. Rodionov O. V., Svinoroev Yu. S. et. al. (2012) Diagnostyka bezpeky rozvytku potentsialu pidpryemstva: monografiia [Diagnosis security capacity of the enterprise: monograph]. Lugansk: Noulidzh, 292 p. [in Ukrainian].
4. Ivanov N. Kh., Provashinskiy A. L. (1975) Povyschenie vlagootdachi pri obrabotke vody magnitnym polem [Increase of moisture yield during water treatment by magnetic field]. V kn.: Progressivnyye metody izgotovleniya liteynykh form. Trudy II Vsesoyuz. mezhvuz. nauch. konf. Chelyabinsk: ChPI, pp. 222-281. [in Russian].
5. Yevstigneev A. I., Petrov V. V., Dmitriev E. A., Belyaev I. A. (2005) Khimicheskaya aktivatsiya kompleksnogo organicheskogo svyazuyushchego na osnove tekhnicheskikh lignosulfonatov [Chemical activation of a complex organic binder based on technical lignosulfonates]. Liteynoe proizvodstvo, no. 5, pp. 18-21. [in Russian].
6. Itkis Z. Ya., Sidorenkova L. A. (1985) Termokhimicheskaya aktivatsiya tekhnicheskikh lignosulfonatov [Thermochemical activation of technical lignosulfonates]. Liteynoe proizvodstvo, no. 5, pp. 14-17. [in Russian].
7. Belov V. D. et. al. (2015) Liteynoe proizvodstvo: ucheb. [Foundry: textbook]. 3-e izd., pererab. i dop. Moscow: MISIS, 487 s. [in Russian].

Поступила 10.04.2017