

УДК 621.742.22

Смеси холодного отверждения на основе технического лигнина для производства отливок

Свинооров Юрий Алексеевич

desna.us@yandex.ru

Рябичев Виктор Дронович

Луганский государственный университет им. В. Даля, Луганск, Россия

Аннотация. Установили, что биополимерные материалы на основе лигнина могут быть применены в качестве исходного с материала для синтеза новых литейных связующих материалов, отвечающих современному уровню свойств. Определили экспериментально оптимальное содержание связующего в смеси на уровне 5,8–6,2 %. Доказали на практике предположение, что использование аммонийных солей в качестве модификатора ЛСТ может привести к обеспечению процессов холодного (при комнатных температурах) отверждения смеси на их основе. Предложили использование в качестве технологической добавки повышающей прочностные характеристики смеси вещество — карбоксиметилцеллюлозу, применяющуюся как активную полимерную основу в разнообразных клеевых материалах. Определили концентрационные границы применения КМЦ в смеси, на уровне 0,15–0,25 %. Предложили использовать каолиновую глину в качестве пластифицирующей добавки для повышения формуемости смеси. Определили концентрационные границы применения пластифицирующей добавки на уровне 3,5–4,0 %. Провели сравнительный анализ разработанной смеси в сравнении с аналогом альфа-сет процесса. Установили, что предложенный состав дешевле по стоимости, экологически безопаснее и позволяет производить качественные отливки. Разработанный состав смеси холодного отверждения, по своим физико-механическим и технологическим характеристикам не уступает аналогам из альфа-сет процесса.

Ключевые слова: литейное производство, литейные связующие материалы, связующая способность, технический лигнин, физико-механические свойства смесей, формуемость, осыпаемость, карбоксиметилцеллюлоза, каолин, сульфат аммония, отливка

Cold-cured mixtures based on technical lignin

Svinoroev Yuri Alekseevich

desna.us@yandex.ru

Ryabichev Viktor Dronovich

V. Dal Lugansk State University, Lugansk, Russia

Abstract. It has been established that lignin-based biopolymer materials can be used as a starting material for the synthesis of new casting binders that meet the current level of properties. The minimum binder content in the mixture was determined experimentally at the level of 5.8–6.2 %. The assumption has been proven in practice that the use of ammonium salts as a LST modifier can lead to the provision of cold (at room temperatures) curing processes of a

mixture based on them. It has been proposed to use a substance – carboxymethylcellulose mixture used as an active polymer base in a variety of adhesive materials as a technological additive that increases the strength characteristics. The concentration limits of CMC application in the mixture were determined at the level of 0.15–0.25%. It was proposed to use kaolin clay as a plasticizing additive to increase the formability of the mixture. The concentration limits of the plasticizing additive application were determined at the level of 3.5–4.0 %. A comparative analysis of the developed mixture was carried out in comparison with the analogue of the alpha-set process. It was found that the proposed composition is cheaper in cost, more environmentally friendly and allows for the production of high-quality castings. The developed composition of the cold-curing mixture is not inferior in its physico-mechanical and technological characteristics to analogues from the alpha-set process.

Keywords: foundry, casting binders, binding capacity, technical lignin, physico-mechanical properties of mixtures, formability, crumblability, carboxymethylcellulose, coaline, ammonium sulfate, casting

Технологические процессы производства отливок являются основой современного машиностроения (от 60 до 90 %), по массе конструкции, всего что ездит, летает, плавает — состоит из деталей произведенных тем или иным методом литья [1, 2].

Современные литейные технологии это производственные процессы, основанные на применении специфических материалов, характерных только в литейном производстве, обрабатываемых на профильном узкоспециализированном оборудовании с целью получения качественной отливки любой конфигурации и размера с наперед заданным комплексом свойств [3–8].

Основное производство отливок сосредоточено на достаточно большом количестве предприятий, примерно 25–30 % от совокупного перечня, характеризующиеся массовым типом производства, где все технологические операции выполняются на специализированных технологических комплексах, включающих автоматические или автоматизированные конвейерные линии и специальные автоматы (например, по производству литейных стержней, стержневые машины Лемпе). На долю таких приходится от 65 до 95 % производства отливок, в зависимости от отрасли машиностроения. Однако 70–75 % — это мелкие и средние предприятия специализирующиеся, как правило, на ремонте или узкой специализации производства литья [2, 7]. При том, что специфика единичного и мелкосерийного производства кардинальным образом отличается от производства массового, рынок диктует те же дорогостоящие технологические, прежде всего связующие материалы, что и для крупных предприятий с массовым производством. Как правило, это смолы на фенольной основе, что в данном случае, является неоправданно дорого и экологически опасно. То, что присуще массовому производству, не всегда эффективно для производства единичного.

Стоимость килограмма смолы, с учетом роста цен, на фенольной основе колеблется в пределах от 7 до 10 евро, в зависимости от марки и назначения. В силу социально-политических причин наблюдается неуклонный рост этого вида материалов [7, 9].

Цель исследований состояла в разработке не дорогого по стоимости, экологически чистого по природе, эффективного по применению литейного связующего материала, ориентированного на использование в промышленных предприятиях с мелкосерийным и единичным производством отливок.

Идея. Сделано предположение, что в качестве основы для синтеза новых связующих материалов потенциально можно использовать природный биополимерный комплекс на основе технического лигнина. Этот материал представлен на рынке вторичных веществ техногенного происхождения в разнообразных модификациях технических лигносульфонатов (ЛСТ) — жидких, порошкообразных, твердых, по физическому состоянию и разнообразных вариаций по химическому составу. Это предопределяет спектр разнообразных возможностей для создания принципиально новых продуктов.

Ресурсная база. Технический лигнин, в разных его модификациях, является крупнотоннажным отходом переработки растительного сырья. Из основных производств, вырабатывающих этот материал, является целлюлозно-бумажная промышленность. В зависимости от способа делегнификации древесины различают сульфатный, сульфитный и гидролизный лигнин.

Общий объем генерирования данного вещества в мире оценивается в пределах до 100 млн тонн, причем основная его масса сбрасывается в виде стоков и является значимым фактором загрязнения водного бассейна планеты [4–6]. На данный момент рационального комплексного способа проблемы утилизации технического лигнина не существует. Это предопределяет перспективность данного направления исследования, достаточную для разработки продуктов ресурсную базу, не высокую стоимость исходного сырья и не склонность его удорожания на перспективу.

В литейном производстве актуальна проблема поиска, разработки и применения экологически безопасных, не дорогих по стоимости, не дефицитных на рынке, но технологически эффективных связующих материалов.

Наиболее перспективным технологическим сегментом при производстве отливок являются технологии использующие холодно-твердеющие смеси так называемые ХТС- процессы, одним из которых является альфа-сет процесс.

Преимущества ХТС-процессов диктуют необходимость более детального изучения процессов структурообразования смесей с ЛСТ, для практической реализации указанных преимуществ на смесях с их применением.

Рассмотрим возможность применения ЛСТ как исходного связующего материала в ХТС-процессах производства литья.

Материалы. В качестве основного связующего материала для проведения исследований взяли жидкий технический лигносульфонат, произведенный по технологии сульфитной варки. В качестве разнообразных технологических добавок сульфат аммония, карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) и в качестве пластифицирующего элемента каолиновую глину.

Исследовали кинетику набора прочности при реализации технологии холодного отверждения на основе применения жидких технических лигносульфонатов. Предварительно, исходя из имеющихся общепринятых представле-

ний о химизме взаимодействия ЛСТ с аммонийными солями, провели их модифицирование. В качестве модификатора использовали сульфат аммония. В общем виде сущность подобного химического воздействия заключается в том, что двухвалентный аммоний за счет замещения сульфогрупп в олигомерных цепях ЛСТ образует их поперечные сшивки, что проявляется в формировании определенной пространственной каркасной полимерной структуры, что в итоге приводит к холодному отверждению песчаной смеси.

По предварительно проведенным исследованиям установили [6], что оптимальное содержание сульфата аммония в смеси составляет 2 %. Первоначально готовили связующий материал, вводя в ЛСТ аммоний и тщательно перемешивая композицию, при комнатной температуре 20–25 °С. После выдержки в течение 30–40 минут связующее готово к применению.

Первоначально определяли оптимальное содержание модифицированного ЛСТ в составе смеси. Эксперименты проводили на модельных смесях с содержанием, соответственно 4, 6, 8, 10 % модифицированных ЛСТ в смеси. Исследовали кинетику набора прочности. Результаты экспериментов приведены на рис. 1.

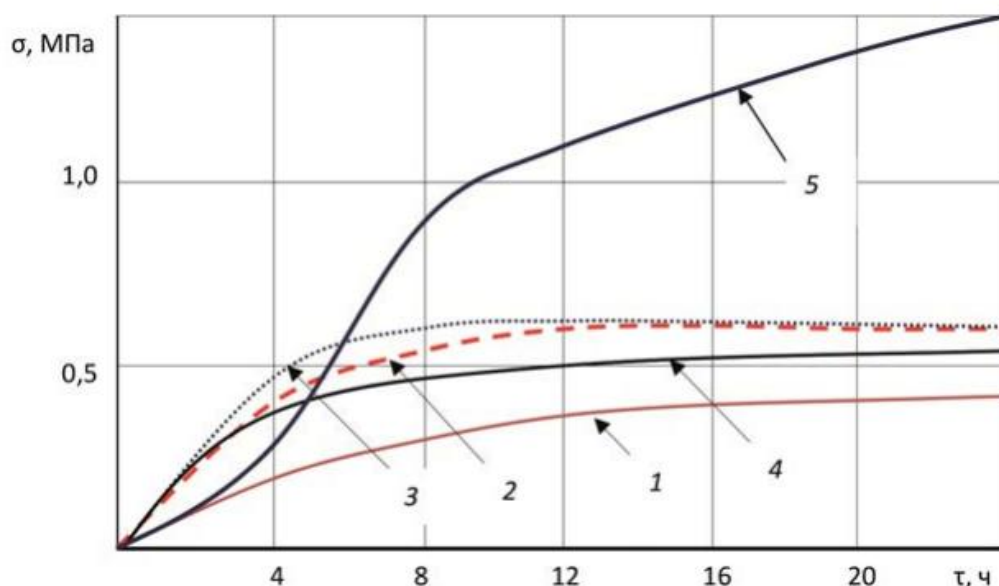


Рис. 1. Исследование кинетики затвердевания смесей с ЛСТ модифицированным сульфатом аммония, при различном содержании связующего в смеси.

Содержание связующего в смеси:

линия 1 — 4 % ЛСТ в смеси; линия 2 — 6 % ЛСТ в смеси; линия 3 — 8 % ЛСТ в смеси;
линия 4 — 10 % ЛСТ в смеси; линия 5 — смесь по альфа-сет процессу

По совокупности проведенных экспериментов установили, что оптимальное содержание ЛСТ, модифицированного сульфатом аммония, составляет 6 %, при этом достигаемые показатели прочности после 24 ч. Выдержки составляют 0,62 МПа. Такой результат может быть не всегда достаточным для получения качественной отливки. В целях увеличения прочности холодно-твердеющей смеси с ЛСТ, модифицированных сульфатом аммония, предложено в состав смеси дополнительно ввести карбоксиметилцеллюлозу

(КМЦ), часто применяемую как активную клеящую основу в различных продуктах (рис. 2).

Оценивая полученные результаты, можно говорить о том, что состав 6 (см. табл. 1) по комплексу свойств наиболее близок к варианту, который можно было бы применить в практике производства отливок, и в дальнейшем рекомендовать для производства определенного сегмента литья.

Недостатком указанного состава смеси, который может приводить к браку, является необходимость улучшения формуемости. Этот показатель определяет размерную точность и воспроизведение конфигурации будущей отливки, а поэтому должен быть максимально приближен к идеалу.

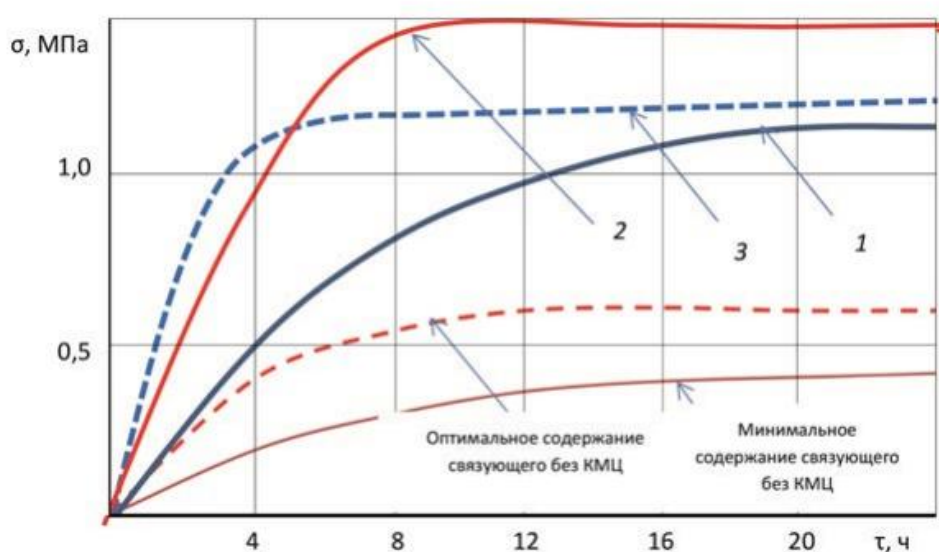


Рис. 2. Исследование кинетики затвердевания смесей с добавкой КМЦ при оптимальном содержании лигносульфонатного связующего в смеси (6 % ЛСТ, 0,2 % сульфата аммония). Содержание связующего в смеси: линия 1 — 0,1 % КМЦ; линия 2 — 0,2 % КМЦ; линия 3 — 0,3 % КМЦ

Таблица 1

Компонентные составы и показатели физико-химических и технологических свойств разрабатываемых составов смесей

Порядковый номер компонентного состава смеси	Состав смеси, масс., %			Физико- механические свойства		Технологические свойства		
	ЛСТ с добавкой 2% сульфата аммония	КМЦ	Песок	Прочность на сжатие через 24 ч., МПа	Прочность на растяжение сухих образцов, МПа	Живучесть, мин.	Осыпаемость, %	Формуемость, %
1	4	—	96	0,42	0,57	11	1,39	72,9
2	6	—	94	0,61	0,72	13	0,88	89,1
3	8	—	92	0,61	0,67	15	0,93	90,1

Окончание табл. 1

Порядковый номер компонентного состава смеси	Состав смеси, масс., %			Физико-механические свойства		Технологические свойства		
	ЛСТ с добавкой 2% сульфата аммония	КМЦ	Песок	Прочность на сжатие через 24 ч, МПа	Прочность на растяжение сухих образцов, МПа	Живучесть, мин.	Осыпаемость, %	Формуемость, %
4	10	–	90	0,56	0,47	14	1,06	92,8
5	6	0,1	94	1,27	1,82	11	0,18	93,1
6	6	0,2	94	1,50	2,02	11	0,11	94,9
7	6	0,3	94	1,33	2,00	10	0,10	98,0

Проведено сравнение предложенного состава смеси на основе ЛСТ со смесью, изготовленной по технологии альфа-сет процесса. Результаты проведенных экспериментов показаны в табл. 2.

Таблица 2

Сравнительные характеристики свойств, предложенного состава смеси, со смесью на основе альфа-сет процесса

Состав смеси	Физико-механические свойства		Технологические свойства		
	Прочность на сжатие через 24 ч, МПа	Прочность на растяжение сухих образцов, МПа	Живучесть, мин	Осыпаемость, %	Формуемость, %
Состав по предлагаемому варианту Песок кварцевый — 94% ЛСТ (с добавкой 2 % сульфата аммония) — 5,5 % КМЦ — 0,2% Глина каолиновая — 3,7 %	1,53	2,11	15	0,13	98,9
Состав по альфа-сет процессу: Песок кварцевый — 98 % Смола марки АЛЬФАБОНД — 2,0 % Отвердитель сложноэфирный — 25 %	1,51	2,69	7	0,15	99,3

По технологическим показателям предложенный состав смеси не уступал базовому, используемому в настоящее время, однако его отличительной особенностью было то, что предлагаемая смесь не содержала в своем составе компонентов генерирующих на этапах технологического процесса изготовления отливки высокотоксичные и канцерогенные вещества.

Заключение. С экономической точки зрения стоимость килограмма смолы альфабонд, немецкого производства составляет 5,8–6,3 евро, стоимость килограмма ЛСТ составляет 0,1–0,2 евро, что не соизмеримо меньше, чем стоимость фенольной смолы. Существенная экономическая выгода будет сохраняться несмотря на то, что ЛСТ используется в составе смеси почти в три раза больше, чем смолы, а остальных ингредиентов используется в незначительных объемах, и они не смогут существенно изменить баланс. В отличие от смоляных смесей альфа-сет процесса, компоненты предлагаемой смеси не токсичны, имеют гораздо больший срок хранения, просты в обращении, пожаробезопасны и не взрывоопасны. При заливке литейных форм, изготовленных из предлагаемой смеси, полученные чугунные отливки легко извлекались из формы, смесь высыпалась из полостей при легком постукивании молотком. В процессе смесеприготовления, заливки расплавленного чугуна в форму, охлаждения отливки в форме и последующей выбивке, каких-либо резких запахов не ощущалось. Поверхности отливки были чистыми без пригара и инородных включений.

Список источников

- [1] Батышев А.И., Белов В.Д., Батышев К.А., Сироткин С.А., Смелянец Л.Д., Свинороев Ю.А., Рябичев В.Д., Гутько Ю.И. *Технология литейного производства*. Москва, Изд-во ЛГУ им. В. Даля, 2022, 266 с.
- [2] Батышев К.А., Батышев А.И., Свинороев Ю.А., Рябичев В.Д., Гутько Ю.И. *Проектирование и производство заготовок в машиностроении*. Москва, Изд-во ЛГУ им. В. Даля, 2022, 220 с.
- [3] Батышев К.А., Батышев А.И., Безпалько В.И., Семенов К.Г., Свинороев Ю.А., Рябичев В.Д., Гутько Ю.А. *Основы материаловедения и технология материалов*. Москва, Изд-во ЛГУ им. В. Даля, 2021, 374 с.
- [4] Мельников А.П., Кукуй Д.М. Современные тенденции развития технологии в литейном производстве. *Литье и металлургия*, 2008, № 3 (47), с. 65–80.
- [5] Буданов Е.Н. Семь основных мифов и заблуждений относительно литейного производства. *Литейное производство*, 2009, № 9, с. 2–10.
- [6] Свинороев Ю.А., Бэр Р., Гутько Ю.И. О потенциале применения лигносульфонатов в качестве связующих для технологических процессов литья. *Литейное производство*, 2016, № 12, с. 23–26.
- [7] Дибров И.А. Состояние и перспективы развития литейного производства России. *Литейное производство и металлургия. XXIX Междунар. науч.-техн. конф.: сб. тр.* Минск, БНТУ, 2021, с. 6–11.
- [8] Hüttenes-Albertus. URL: <http://www.huettene-albertus.ru/> (дата обращения 22.04.2025).