

Национальный технический университет Украины  
"Киевский политехнический институт"

На правах рукописи

Русу Юлия Дойна  
(Румыния)

УДК 621.743.5

Разработка связующих материалов на основе  
лигнинсодержащих веществ

Специальность 05.16.04 — Литейное производство

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Киев 1996

AB 35, 180

ЛНБ України ім. В. Стефаніка



00694598 (+)

опись.  
го производства черных и  
ого университета Украины

Научный руководитель :

доктор технических наук профессор А. П. Семик

Официальные оппоненты :

доктор технических наук профессор Д. М. Колотило  
кандидат технических наук Н. И. Шейко

Ведущая организация :

ОАО "Киевский завод инженерных машин"

Защита состоится 1 июля 1996 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании специализированного совета К 01.02.12. по присуждению ученых степеней кандидата технических наук при Национальном техническом университете Украины "Киевский политехнический институт" по адресу :

252056 г. Киев-56, проспект Победы, 37, НТУУ, "КПИ", ИФФ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НТУУ. Ваши отзывы в 2-х экз., заверенные гербовой печатью, просим направлять по указанному адресу

Автореферат разослан

31 мая 1996

ученый секретарь специализированного совета  
канд. техн. наук. доц.

Федоров Г. В.

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

## Общая характеристика работы.

Актуальность работы. До последнего времени наиболее распространенным связующим материалом в литейном производстве были технические лигносульфонаты (ЛСТ). Формовочные и стержневые смеси с этим связующим имеют достаточно высокие технологические свойства (текучесть, формуемость, уплотняемость, газопроницаемость и др.), хорошо выбиваются из отливок и не имеют проблем с регенерацией. ЛСТ достаточно дешевый и недифицитный связующий материал. Однако с распадом бывшего Союза это связующее оказалось импортным материалом со всеми вытекающими из этого последствиями (цена, доставка, дефицитность и др.).

ЛСТ является крупнотоннажным побочным продуктом химической переработки древесины на целлюлозу сульфитным способом (при получении 1 т целлюлозы образуется 8 т побочного продукта ЛСТ). Подобного производства в Украине не существует. Точнее оно имеется, но сульфитным способом (при котором получается ЛСТ) перерабатывают не древесину, а однолетние растения (солому, лен, тростник и т.п.). Древесину на целлюлозу на заводах Украины перерабатывают сульфатным способом, при котором образуется побочный продукт — сульфатный шлок (СФШ), который регенерируется (сжигается) для утилизации тепла, затраченного при переработке древесины, и восстановления используемых неорганических веществ.

Таким образом, получаемые в целлюлозно-бумажной промышленности Украины, побочные продукты при переработке на целлюлозу различных видов сырья (древесного и недревесного) и различным способом (сульфитным и сульфатным) — сульфитный (СШ) и сульфатный шлока, с одной стороны образуются в достаточных количествах, а с другой отличаются по химическому составу и свойствам от широко применяемого до настоящего времени в литейном производстве связующего ЛСТ.

Поэтому задача выполненной работы — исследование возможности замены связующего ЛСТ на другие лигнинсодержащие вещества, имеющиеся в достаточном количестве на Украине является актуальной.

Целью диссертационной работы является изучение физико-химических свойств и молекулярного строения лигнинсодержащих веществ, склонности их к термополиконденсации, разработка способов повышения их связующей способности и создания на этой основе новых связующих материалов для формовочных и стержневых смесей.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи :

1. Изучить возможности целлюлозно-бумажной промышленности Украины по выпуску побочных продуктов производства, содержащих лигнины и их производные.

2. Проанализировать влияние химического состава исходного сырья и способов его переработки на физико-химические и технологические показатели производимых лигнинсодержащих веществ СЩ и СфЩ.

3. С помощью методов гель-проникающей хроматографии, инфракрасной спектроскопии, дифференциально-термического анализа и других исследовать свойства СЩ и СфЩ, характеризующих их как полимерные вещества.

4. Изучить сродность СЩ и СфЩ к термополимеризации, их связующую способность и сравнить эти свойства с основными показателями ЛСТ.

5. Оптимизировать основные физико-химические и технологические показатели связующих СЩ и СфЩ.

6. Разработать способы повышения связующей способности СЩ и СфЩ.

7. Разработать математическую модель получения формовочной смеси на основе связующих СЩ и СфЩ, выбрать оптимальный состав и свойства смеси.

Научная новизна диссертации :

1. Уточнен механизм модифицирования СЩ и СфЩ поверхностно-активными веществами для повышения связующей способности лигнинсодержащих веществ.

2. Созданы теоретические основы применения в качестве связующих материалов лигнинсодержащих веществ.

3. Показано наличие у СЩ и СфЩ активных фенольных гидроксильных ( $-\text{OH}$ ) и метоксильных ( $-\text{OCH}_3$ ) групп, способствующих термополиконденсации этих веществ и повышению их связующей способности.

4. Определено молекулярно-массовое распределение, состав фенилпропановых групп и среднее число ароматических ядер в полимолекулах СЩ и СфЩ.

5. Изучено влияние химического состава исходного сырья и способов его переработки на физико-химические и технологические показатели лигнинсодержащих веществ.

6. Разработана математическая модель и получены уравнения регрессии, описывающие функциональную зависимость прочности смесей на разрыв от качества связующего, состава смеси и параметров сушки.

Практическая ценность работы заключается в том, что впервые доказана возможность использования в формовочных и стержневых смесях, в качестве связующих материалов, побочных продуктов химической переработки различных видов сырья на целлюлозу СЩ и СфЩ, вместо широко применяемого в настоящее время связующего ЛСТ. Разработаны оптимальные технологические показатели этих связующих и рекомендованы составы смесей на их основе.

Основные положения, выносимые на защиту :

1. Теоретические основы выбора лигнинсодержащих веществ для использования их в качестве связующих материалов для формовочных и стержневых смесей.

2. Уточненный механизм модифицирования СЩ и СфЩ поверхностно-активными веществами для повышения связующей способности лигнинсодержащих веществ.

3. Подтвержденное различными методами анализа СЩ и СфЩ наличие в их составе активных фенольных ( $-\text{OH}$ ) и метоксильных ( $-\text{OCH}_3$ ) групп, которые способствуют термополиконденсации этих веществ и повышению их связующей способности.

4. Влияние химического состава исходного сырья и способов его переработки на физико-химические и технологические показатели лигнинсодержащих веществ, что позволяет прогнозировать пригодность вещества для использования его в качестве связующего материала.

5. Математическая модель и уравнения регрессии, описывающие функциональную зависимость прочности смесей на разрыв от качества связующего, состава смеси и параметров сушки.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях : "Пути повышения качества и экономичности литейных процессов" (Одесса, 1994, 1995 гг.), "Применение вычислительной техники и математического моделирования в прикладных научных исследованиях" (Одесса, 1995), "Новые технологии и маркетинг в литейном производстве (Киев, 1995).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 2 статьи и 4 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы из 107 наименований. Работа содержит 153 страниц машинописного текста, в том числе 26 таблиц и 26 рисунков.

1. Применение в литейном производстве связующих материалов на основе лигнина,

Из имеющихся в настоящее время в литейном производстве более 40 видов связующих материалов наибольшее распространение получили (по объему применения) формовочные глины (более 1,1 млн. т. в 1991 г.), жидкое стекло (515 тыс. т) и технические лигносульфонаты (350 тыс. т). По нашему мнению из этих связующих материалов наиболее перспективными являются технические лигносульфонаты (ЛСТ). Смеси с этими связующими имеют хорошие технологические свойства (текучесть, формуемость, газопроницаемость, прочность и др.), хорошо выбиваются из отливок и легко регенерируются. Кроме того они являются побочным продуктом целлюлозно-бумажной промышленности, которого на комбинатах находится в избытке.

В то же время свойства ЛСТ не всегда стабильны и отсутствует его производство в Украине. Поэтому большой интерес представляют имеющиеся в Украине вещества подобные ЛСТ — побочные продукты целлюлозно-бумажных производств.

В Украине целлюлоза и ее производные получают двумя способами сульфитным и сульфатным.

При получении целлюлозы сульфитным способом в качестве сырья, в отличие от России, используется не древесина, а однолетние сырье (ржаная и пшеничная солома, лен, камыш и др.). Анализ состава получаемого при этом побочного продукта — сульфитного щелока говорит о том, что в нем содержится меньше лигнина, чем в щелоке при переработке древесины. В то же время в СЩ однолетних растений содержится до 28-30% полисахаридов (или как они еще называются в литературе — редуцирующие вещества), которые в значительной мере влияют на повышение свойств формовочных и стержневых смесей. Общее содержание активной органики (лигнин + полисахариды) в сульфитном щелоке однолетних растений 46-49%, в то время как в ЛСТ и СЩ полученных при переработке древесины, их несколько меньше — 44-45%. Из этого можно сделать предварительный вывод, что побочный продукт переработки однолетних растений на целлюлозу сульфитным способом СЩ может быть исследован в качестве связующего материала для литейного производства.

Сравнивая структуры лигнинов древесины и однолетних растений, основной структурной составляющей ЛСТ и СЩ, приходим к выводу, что больше всего свободных связей в структуре лигнина хвойной древесины и лигнина однолетних растений, что указывает на возможность их сходного

влияния на процессы термополиконденсации связующего в процессе набора им прочности.

При переработке древесного сырья на целлюлозу сульфатным способом побочным продуктом является сульфатный или черный щелок. Он содержит в своем составе до 47% лигнина, что значительно выше, чем в ЛСТ и СЩ древесных пород. Однако лигнин имеет низкую молекулярную массу. Основную его долю (до 60-80%) составляют фракции с молекулярной массой от 500 до 5000, что указывает на низкую связующую способность этого связующего.

Однако преимущества СфЩ в том, что средний состав его фенилпропановой единицы снижается до  $C_6-C_{2,4}$ , т.е. в его структуре находятся двойные углерод-углеродные связи ( $-C=C-$ ). Которые при соответствующем режиме процесса термополиконденсации могут раскрыться и стать дополнительными центрами активных связей.

Таким образом, описанные выше лигнинсодержащие вещества — ЛСТ, СЩ и СфЩ, не смотря на их отличия по химическому составу, строению, молекулярно-массовому распределению и др. имеют примерно одинаковую долю органики (в пределах 43-48%), подобную структуру, в их составе присутствует достаточное количество сахаров (РВ) и др. Поэтому можно предположить, что широкое изучение физико-химических свойств, молекулярной характеристики и технологических показателей ЛСТ, СЩ, и СфЩ позволяет создать новую группу связующих материалов на основе лигнинсодержащих веществ.

## 2. Методика исследований.

При проведении исследований в соответствии с ТУ 13-0281036-05-89 определялось содержание сухих веществ в материале, условной вязкости, прочности на разрыв высушенных образцов.

Для определения процессов полимеризации и формирования прочности смесей со связующими ЛСТ, СЩ и СфЩ применялись дифференциально-термический анализ (DERIVOTOGRAPH Q-1500D) при скорости нагрева 25 °С/мин), инфракрасный спектральный анализ (UR-10), гельпроникающая хроматография (хроматографическая колонка со специальным гелем сефадекс G25).

## 3. Исследование возможности использования лигнинсодержащих веществ в качестве связующих материалов для формовочных и стержневых смесей.

Изучение возможностей целлюлозно-бумажной промышленности Украины по выпуску побочных продуктов, содержащих лигнины и их производные показало, что таких веществ в настоящее время имеется достаточно для их возможного применения в качестве связующих материалов.

Так сульфитный способ варки целлюлозы, аналогичный тому, что применяется на российских ЦБК, используется на Змиевской, Славутской и Первомайской бумажных фабриках. На этих фабриках СЩ образуется в достаточных объемах (до 1000 т/го., в пересчете на вещество с 50% содержанием сухих веществ). До настоящего времени щелока полностью сбрасываются в канализацию, загрязняя окружающую среду. В случае решения вопроса об использовании СЩ в качестве связующего будут улучшены не только экономические, но и экологические показатели производства.

Более мощными и технологически совершенными являются Херсонский, Измаиловский и Жидачевский целлюлозно-бумажные заводы, производящие целлюлозу из древесного сырья по сульфатному способу варки. Получаемый при этом СфЩ не является отходом производства, так как в упаренном виде идет на регенерацию (сжигание), при которой в производство возвращается значительное количество тепла и неорганических соединений, используемых при варке. Считаем, что сжигание СфЩ является экономически нецелесообразным, так как его можно использовать в качестве сырья для получения продуктов лесохимического масла, канифоли, метанола и др., а также использовать СфЩ в качестве связующего материала.

Таким образом установлено, что в Украине имеется достаточно лигнинсодержащих продуктов — отходов химической переработки древесины на целлюлозу, которые могут стать вероятным источником получения органических связующих материалов для литейного производства.

Физико-химические и технологические показатели побочных продуктов производства целлюлозы различными способами (ЛСТ, СЩ, СфЩ), которые выбраны нами для исследований приведены в таблице 1. Как видно из приведенных данных СЩ после выпаривания содержит 45-51% сухих веществ (п.1.), что соответствует показателям ТУ на ЛСТ. В то же время в сульфитном щелоке содержится достаточно большое количество золы (балласта) — 34-36% (п.2.), что в 1,5-2,0 раза выше, чем у ЛСТ. По этому показателю СЩ значительно уступает ЛСТ.

Концентрация водородных атомов (рН) у СЩ выше, чем у ЛСТ примерно на 2,0-2,5 ед. (п.3.). Учитывая литературные данные и результаты собственных экспериментов по повышению прочности смесей с ЛСТ при добавке NaOH, можно предположить, что повышение рН СЩ должно привести к повышению его связующей способности. У образцов СЩ вязкость несколько ниже, чем у ЛСТ (п.4.). Это должно сказаться на

Таблица 1. Физико-химические показатели лигниносолеватых материалов.

| № | Показатель  |          | Лигниносолеватые материалы      |                                 |                                       |                       |                   |                  |                                       |                                       |
|---|---|----------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-------------------|------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|   |   |          | ЛСТ                             |                                 |                                       | СЩ                    |                   |                  | СФЩ                                   |                                       |
|   |   |          | Марка "А"<br>ТУ13-0281036-05-89 | Марка "В"<br>ТУ13-0281036-05-89 | Марка "А"<br>ПО "Сокол"               | Эмесская<br>БФ        | Ставрусская<br>БФ | Лаб. НГУУ "КПИ"  | ЦБК г.Херсон                          | ЦБК г.Браиля (Румыния)                |
| 1 | Массовая доля сухих веществ, [%]                              | исходный | не менее 47                     | не менее 47                     | 48                                    | 8,15                  | 4,98              | 8,9              | 35,7                                  | 48                                    |
|   |   | упорный  | -                               | -                               | -                                     | 43,0                  | 42,0              | 50,0             | 47,0                                  | -                                     |
| 2 | Массовая доля золы к массе сухих веществ, [%]                 |          | не более 18                     | не более 22                     | 17,5                                  | 36,04                 | 34,76             | 57               | 51,60                                 | 44,05                                 |
| 3 | Концентрация ионов водорода, [рН]                             |          | не менее 4,4                    | не менее 4,5                    | 4,87                                  | 6,65                  | 7,1               | 9,8              | 13,0                                  | 10,4                                  |
| 4 | Вязкость условная по ВЗ246, [с]                               | исходный | не более 320                    | -                               | 80                                    | 10,5                  | 10,9              | 12,3             | 13,1                                  | 16,0                                  |
|   |   | упорный  | -                               | -                               | -                                     | 56,0                  | 62,0              | >1000            | 23,1                                  | -                                     |
| 5 | Плотности, [г/см <sup>3</sup> ]                               | исходный | -                               | -                               | 1217                                  | 1045                  | 1027              | 1050             | 1222                                  | 1290                                  |
|   |   | упорный  | -                               | -                               | -                                     | 1220                  | 1229              | 1290             | 1296                                  | -                                     |
| 6 | Массовая доля редуцирующих веществ к массе сухих веществ, [%] |          | -                               | -                               | 7,2                                   | 7,52                  | 7,86              | 13,4             | 9,0                                   | 11,0                                  |
| 7 | Сырье   |          | -                               | -                               | Хвойные и лиственные породы древесины | лен                   | лен               | Пшеничная солома | Хвойные и лиственные породы древесины | Хвойные и лиственные породы древесины |
| 8 | Способ варки  |          | СУЛЬФИТНЫЙ                      |                                 |                                       | НЕЙТРАЛЬНО-СУЛЬФИТНЫЙ |                   | СУЛЬФАТНЫЙ       |                                       |                                       |

качестве перемешивания смеси и снижении толщины пленки связующего между зернами наполнителя и, как результат, повышении прочности смеси.

Показатели плотности (п.5.) и массовой доли РВ (п.6.) у ЛСТ и СЦ примерно одинаковы.

Суммируя показатели ЛСТ и СЦ можно предположить, что связующая способность СЦ будет несколько ниже, чем ЛСТ, но тем не менее СЦ можно исследовать в качестве связующего для литейных форм и стержней.

При сравнении СфЦ и ЛСТ (табл. 1) видим, что по таким показателям, как плотность (п.5) и массовая доля РВ (п.6) они подобны.

Вызывает настороженность такой показатель СфЦ, как содержание золы — от 44,5 до 1,6% при 18-22% у ЛСТ. Другими словами примерно половина СфЦ является балластом, который не принимает участия в реакциях поликонденсации.

В то же время рН СфЦ в 2,0-2,5 раза выше, чем ЛСТ (п.3), а мы уже упоминали, что повышение рН может привести к повышению связующей способности этого материала. Вязкость СфЦ (п.4) на порядок ниже, чем у ЛСТ.

Таким образом можно сказать, что на основании рассмотренных физико-химических и технологических показателей ЛСТ, СЦ и СфЦ можно сделать первичный вывод о перспективности работы по созданию литейных связующих на базе СЦ и СфЦ.

Анализ молекулярной характеристики (таблица 2) показывает, что СЦ (п.2) имеет в своем составе полимолекулы с молекулярной массой 5000-10000 только около 30-40%. В то же время у ЛСТ (п.1) около 20% полимолекул с молекулярной массой более 10000 и 35% — с молекулярной массой 5000-10000. Эти данные говорят о том, что связующая способность ЛСТ выше, чем СфЦ.

Таблица 2. Молекулярная характеристика лигнинсодержащих веществ.

| № | Вещество | Фракции молекулярной массы, [%] |            |        | Средний состав фенил-прорановой группы | Среднее число ядер в молекуле |
|---|----------|---------------------------------|------------|--------|--|-------------------------------|
|   |          | 100-5000                        | 5000-10000 | >10000 |  |                               |
| 1 | ЛСТ      | 45                              | 35         | 20     | C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>         | >20                           |
| 2 | СЦ       | 60-70                           | 30-40      | -      | C <sub>6</sub> -C <sub>3</sub>         | >20                           |
| 3 | СфЦ      | 65-80                           | 20-35      | -      | C <sub>6</sub> -C <sub>24</sub>        | 14                            |

По среднему составу фенил-пропановой группы и среднему числу ароматических ядер в молекуле СЩ подобен ЛСТ.

СфЩ содержит полимолекулы с молекулярной массой 5000-10000 только в количестве 20-35% (табл. 2, п.3). Это говорит о низкой связующей способности продукта. Кроме того среднее число ароматических ядер в полимолекуле СфЩ меньше, чем в ЛСТ, что также не способствует высокой связующей способности сульфатного щелока.

В молекуле СфЩ привлекает внимание состав фенил-пропановой группы. Это говорит о том, что в полимолекуле СфЩ есть двойные углерод-углеродные связи ( $-C=C-$ ), которые при нагреве могут разрываться и являются дополнительными связями при поликонденсации связующего.

Результаты гель-проникающей хроматографии практически подтверждают предыдущие исследования по связующей способности ЛСТ, СЩ, СфЩ. Так, ЛСТ содержит лишь 40,3% низкомолекулярной фракции и, следовательно, связующая способность у него будет наивысшей из сравниваемых веществ. В СЩ количество низкомолекулярной фракции увеличивается до 43,2%, поэтому связующая способность его будет хуже. Максимальное количество низкомолекулярной фракции содержится в СфЩ — 56,1%, поэтому его связующая способность должна быть хуже чем у СЩ и тем более ЛСТ.

Данные инфракрасного спектрального анализа (Рисунок 1) показывают, что содержание органики ( $\text{C}_6\text{H}_6$ , пики  $1510-1600\text{cm}^{-1}$ ) и активных фенольных гидроксильных ( $-\text{OH}$ ) групп (пики  $1220-1240\text{cm}^{-1}$ ), уменьшается в ряду ЛСТ (кривая А), СЩ (кривая Б) - СфЩ (кривая В). Содержание активных метоксильных ( $-\text{OCH}_3$ ) групп (пики  $1039-1042\text{cm}^{-1}$ ) почти одинаково у ЛСТ (кривая А) и у СфЩ (кривая В) и несколько меньше у СЩ (кривая Б). Данные дифференциально-термического анализа подтверждают этот вывод.

Таким образом, результаты исследований лигнинсодержащих материалов из лиственной древесины СфЩ и однолетних растений-СЩ сравнительно с хвойной древесиной ЛСТ показывают, что они имеют достаточно высокую молекулярную массу, сходное молекулярно-массовое распределение, реакционно-способные функциональные группы ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{OCH}_3$ ) в сочетании с растворимостью в водных растворах. Это свидетельствует о сравнительно высокой и многообразной активности СЩ и СфЩ и позволяет сделать вывод о практической возможности применения этих веществ в качестве связующих материалов для формовочных и стержневых смесей.

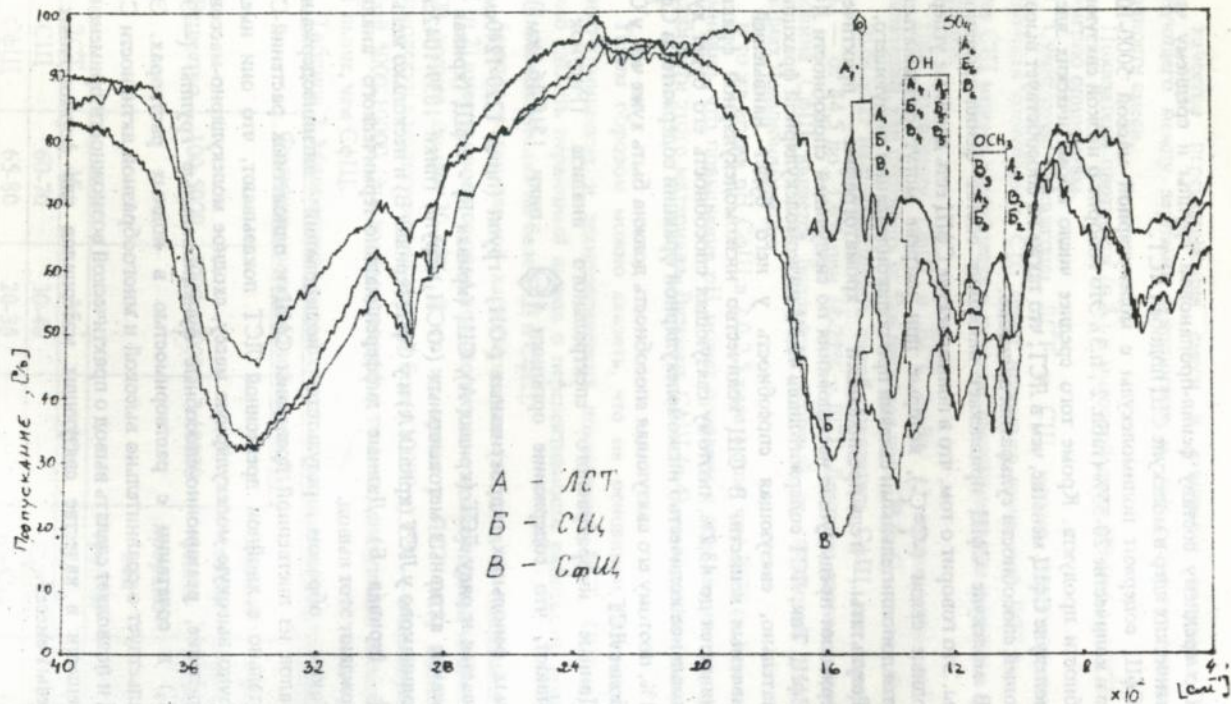


Рис. 1. ИК-спектр лигниносодержащих веществ: А-ЛСТ; Б-СШ; В-СФШ

Полученные нами практические результаты при исследовании технологической пробы показали, что сульфитный щелок Змиевской и Славутской бумажных фабрик имеет прочность на разрыв после просушивания в пределах 0,5-0,6 МПа, что несколько ниже, чем у ЛСТ марки "А" (0,6 МПа), но значительно выше, чем у ЛСТ марки "В" (общего назначения) — 0,40 МПа. Связующая способность СфЩ (0,30 МПа) уступает показателям ЛСТ Марок "А" и "В".

Эти результаты, по нашему мнению, показывают перспективность дальнейшей работы с этими материалами, как связующими для литейного производства, так как известно достаточно много способов повышения связующей способности лигнинсодержащих материалов. Это позволило бы создать украинское лигносвязующее, конкурентноспособное ЛСТ.

#### 4. Отработка оптимальных физико-химических и технологических показателей связующих материалов на основе лигнинсодержащих веществ.

Выполнены исследования по отработке оптимальных показателей технического уровня связующих на основе лигнинсодержащих веществ. Более целесообразным из изученных материалов представляется использование в качестве связующего СЩ, который не находя применения в настоящее время полностью уходит в стоки, загрязняя при этом окружающую среду. Вывести из технологической регенерации СфЩ затруднительно по экономическим причинам. Поэтому дальнейшие исследования проводились на сульфитных щелоках, представителем которых выбран СЩ Змиевской целлюлозно-бумажной фабрики.

Для исследований были отобраны следующие показатели : содержание сухих веществ (с. в.) в связующем, вязкость, пенообразующие свойства (кратность выхода и устойчивость пены), режимы (температура и время) сушки образцов.

При исследовании влияния с. в. на прочность смеси установлено, что в интервале 27-42% происходит нарастание прочности смеси. Это по нашему мнению объясняется укрупнением полимолекулы при СЩ упаривании за счет свободных фенольных гидроксильных групп. При содержании в связующем с. в. выше 42% происходит образование достаточно больших полимолекул связующего, которые практически не имеют свободных связей и при сушке процессе термополимеризации связующего затруднен. Оптимальным следует считать содержание с.в. в СЩ в пределах 42-45%.

Вязкость СЩ в отличие от прочностных характеристик возрастает непрерывно при увеличении содержания с.в. Причем, если до 32% с.в. этот процесс идет плавно, то после этой величины - экспоненциально. Это можно объяснить тем, что при малом содержании с.в. (до 32%) при выпарке СЩ удаляется свободная влага и коллоидные частицы связующего лишь

сближаются. При повышении содержания с.в. в связующем выше 32% происходит удаление коллоидно-связанной влаги и в результате лишённые гидратной оболочки частицы образуют высоковязкие ассоциаты. Для получения связующего с удовлетворительной вязкостью оптимальным содержанием с.в. следует считать 44-45%.

Изучение пенообразующих свойств СЦ (кратность выхода и устойчивость пены) показало, что при содержании с.в. в пределах 34-44% кратность выхода (2,2) и устойчивость пены (> 180 мин.) соответствует условиям получения на основе СЦ жидкоподвижной смеси бездополнительного ввода поверхностно-активных веществ.

Отработка режимов (температуры и времени) сушки показала, что максимальная прочность образцов с СЦ (0,86-0,94 МПа) достигается при температуре 160-190°C. При более низких температурах сушки не успевают завершиться процессы термополиконденсации связующего и смеси имеют низкую прочность. С увеличением температуры сушки растёт вероятность термодеструкции связующего и прочность образцов падает.

Оптимальное время сушки при температуре 180°C составляет 45 мин (прочность смеси достигает 1,25 МПа), а при 250°C — 30 мин (прочность смеси достигает 1,48 МПа).

Таким образом, оптимальным значением показателей технического уровня связующего СЦ имеют следующие значения :

|  |       |
|--|-------|
| содержание сухих веществ, %, не более                              | 45,0  |
| вязкость условная по В3246, с., не более                           | 100,0 |
| кратность выхода пены, ед., не менее                               | 1,7   |
| устойчивость пены, мин, не менее                                   | 180   |
| предел прочности при разрушении высушенных образцов, МПа, не менее | 0,6   |

С учетом того, что со временем появится перспектива использования в качестве связующих материалов для литейного производства кроме ЛСТ и СЦ других лигнинсодержащих веществ, изучена связующая способность СфЦ.

Предел прочности на разрыв технологической пробы с СфЦ при содержании его в смеси 5 мас.ч. сравнительно низкий — 0,12-0,20 МПа. В то же время его свойства (молекулярная масса, содержание активных функциональных групп и др.) позволяют предположить у СфЦ значительно лучшую связующую способность. Установлено, что с повышением содержания СфЦ в смеси прочность ее резко увеличивается с 0,12 МПа (при 5% СфЦ) до 1,25 МПа (при 12,5% СфЦ). Дальнейшее увеличение содержания СфЦ в смеси практически не влияет на ее прочность, но резко

снижает другие технологические свойства (формуемость, прилипаемость к модельной оснастке и др.).

Учитывая выявленное нами сходство по основным физико-химическим параметрам лигнинсодержащих материалов ЛСТ, СЩ и СфЩ, мы предположили, что для них модифицирование поверхностно-активным веществом КЧНР даст тот же эффект, что и для ЛСТ.

Выполнение нами дифференциально-термический и инфракрасный спектральный анализы показали, что существует возможность частичного связывания (поликонденсация) СЩ или СфЩ пенообразователем КЧНР через фенольные и карбоксильные группы подобно реакциям с меркаптанами. Причем поликонденсация полимолекул СфЩ за счет КЧНР происходит более полно из-за наличия в связующем двойных углерод-углеродных связей ( $-C=C-$ ).

Изучение прочности на разрыв связующих СЩ и СфЩ показало, что добавки в них КЧНР повышают их связующую способность. Причем, как и предполагалось, связующая способность СЩ при добавке КЧНР возрастает в 1,3 раза (с 0,8 МПа до 1,2 МПа), а связующая способность СфЩ в 1,5-2,0 раза (с 0,12 МПа до 0,25 МПа при содержании в смеси 10 мас.ч. СфЩ).

#### 5. Разработка математических моделей получения смеси на основе связующих СЩ и СфЩ.

На основе целевого системного подхода разработана методика получения моделей прочности смесей на разрыв на основе СЩ и СфЩ.

Получены уравнения регрессии, описывающие функциональную зависимость прочности смеси на разрыв от качества связующего, состава смеси и параметров режимов сушки образцов. Статистическим анализом показана адекватность моделей исследуемой системы и хорошее качество описания с их помощью результатов экспериментов.

Показано, что основными факторами, влияющими на характеристики смеси, являются содержание глины и щелоков в смесях и сухих веществ в щелоке.

Получены оптимальные значения факторов (содержания с.в. в щелоке, температура и время сушки образцов, содержание глины в смеси) для смесей на основе СЩ и СфЩ. Полученные при приготовлении смесей по рекомендованным режимам значения прочности высушенных образцов на разрыв — 1,6 МПа для смесей с СЩ и 1,2 МПа для смесей с СфЩ незначительно отличаются от расчетных (1,96 МПа для СЩ и 1,52 МПа для СфЩ).

## Общие выводы.

1. Выполнен анализ влияния химического состава исходного сырья и методов его обработки на технологические показатели лигнинсодержащих веществ. Установлено, что такие побочные продукты переработки ЦБП как сульфитный и сульфатный щелок, по содержанию в них органики, редуцирующих веществ, золы и по свойствам — вязкость, pH и др., могут быть исследованы как связующие вещества для формовочных и стержневых смесей. При этом предпочтение по перечисленным показателям необходимо отдавать сульфитному щелоку.

2. Методом гель-проникающей хроматографии исследовали молекулярно-массовое распределение образцов СЩ и СфЩ. Установлено, что около 30-40% вещества составляют макромолекулы массой более 5000. По среднему составу фенил-пропановой группы и среднему числу ароматических ядер в молекуле СЩ подобен широко известному связующему ЛСТ.

3. Сульфатный щелок содержит только 20-25% полимолекул с молекулярной массой более 5000. У него среднее число ароматических ядер в молекуле меньше, чем в ЛСТ. Однако, наличие в составе СфЩ фенил-пропановой группы  $C_6-C_{24}$  говорит о наличии в полимолекуле двойной углерод-углеродной связи, что в конечном счете должно увеличивать склонность СфЩ к термополиконденсации.

4. Дифференциально-термическим и инфракрасным спектральным методами анализа установлено наличие у СЩ и СфЩ достаточного количества активных фенольных ( $-OH$ ) и метоксильных групп и доказано сходство ЛСТ, СЩ и СфЩ по молекулярному строению. Это указывает на склонность СЩ и СфЩ к термополимеризации подобную ЛСТ.

5. Доказана возможность и отработаны физико-химические и технологические показатели связующих материалов на основе лигнинсодержащих веществ — СЩ и СфЩ для применения их в качестве связующих материалов для формовочных и стержневых смесей взамен ЛСТ. Предпочтение из исследуемых веществ следует отдать СЩ.

6. На основании данных дифференциально-термического анализа и инфракрасной спектроскопии доказано практически, что модифицирование лигнинсодержащих веществ поверхностно-активными веществами (например, КЧНР) приводит к их частичной поликонденсации за счет активных гидроксильных и карбоксильных групп. Это повышает молекулярную массу и связующую способность материалов.

7. Модифицирование сульфитного и сульфатного щелоков пенообразователем КЧНР повышает прочность смесей на их основе в 1,3-1,8 раза. Это создает реальную возможность использовать данные

лигнинсодержащие вещества в качестве связующих материалов в литейном производстве взамен широко известного связующего — технических лигносульфонатов.

8. Изучение возможностей предприятий целлюлозно-бумажной промышленности показало, что в Украине имеются в достаточном количестве побочные продукты химической переработки древесины на целлюлозу — лигнинсодержащие вещества — сульфитный и сульфатный щелоки.

9. Отработаны оптимальные составы формовочных смесей со связующими СЩ и СФЩ. По технологическим свойствам они практически не отличаются от смесей на основе ЛСТ.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах :

1. Русу Ю.Д., Использование технических лигносульфонатов в промышленности Румынии // Тезисы докладов научно-технической конференции "Пути повышения качества и экономичности литейных процессов". — Одесса: ОПУ, 1994, - С.12.

2. Семик А.П., Долинко В.И., Артемьев В.В., Куриленко М.И., Русу Ю.Д., Возможности производства в Украине органических литейных связующих из недревесного сырья. // Тезисы докладов научно-технической конференции "Пути повышения качества и экономичности литейных процессов". — Одесса: ОПУ, 1994, - С.13.

3. Русу Ю.Д., Использование отработанных щелоков в составах формовочных смесей // Новые перспективные материалы и технологии в металлургии. — Киев: КПИ, 1994, - С.26.

4. Русу Ю.Д., Семик А.П., Кравченко М.А., Использование метода систематического планирования для поиска новых связующих материалов на основе лигнинсодержащих веществ // Тезисы докладов II городского семинара "Применение вычислительной техники и математического моделирования в прикладных научных исследованиях" — Одесса: ОФАУ, 1995, - С.47.

5. Семик А.П., Артемьев В.В., Куриленко М.И., Русу Ю.Д., Возможности производства в Украине материалов для формовочных и стержневых смесей // Тезисы докладов научно-технической конференции "Пути повышения качества и повышения экономичности литейных процессов". — Одесса: СПИ, 1995, — С.21.

6. Русу Ю.Д., Семик А.П., Артемьев В.В., Новые лигносвязующие материалы для формовочных смесей // Новые технологии и маркетинг в литейном производстве. — Киев: НТУУ, 1995, — С.51.

#### Аннотация.

Русу Ю.Д. "Разработка связующих материалов на основе лигнин-содержащих веществ".

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.04 — Литейное производство, Национальный технический университет Украины "КПИ", Киев, 1996.

Работа посвящена актуальной проблеме литейного производства — разработке высокоэффективных связующих материалов взамен технических лигносульфонатов.

В работе выполнен анализ влияния состава исходного сырья и методов переработки на технологические показатели отходов целлюлозно-бумажного производства — лигнинсодержащих веществ. Доказано, что такие материалы, как сульфитный и сульфатный щелок, могут быть использованы как связующие материалы для формовочных и стержневых смесей. Разработан способ их модифицирования поверхностно-активными веществами для повышения связующей способности и улучшения технологических свойств (формуемость, уплотняемость, прочность и др.) формовочных смесей. Предложены составы смесей со связующими СЩ и СфЩ.

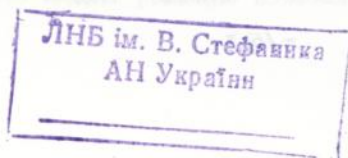
#### Annotation.

Rusu I.D. " Investigations and designing of lignin-based binders materials".

The dissertation is submitted for the degree of Doctor of Philosophy in the speciality 05.16.04 — Casting Engineering, National Technical University of Ukraine, KPI, Kiev, 1996.

In this work we present our comparativ analysis of structure, properties and behaviour during forming, materials processing for lignosulfonats, sulfite and sulfate lues. It is shown the possibility of using instead of lignosulfonate as forming material the new sulfite and sulfate lues based materials. The optimum technological conditions to achive maximum properties in forming materials were determined.

Формувальна суміш, в'язучий матеріал, лігнінівміщуючи речовини, сульфітний та сульфатний щолок, модифікування, поверхнево-активні речовини.



*Rusu Julia*



AB 35.180

**AB 35.180**