

А. Х. КРУУСАМЯГИ

**Продукты переработки горючего сланца
в качестве связующих добавок в литейном
производстве**

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ТАЛЛИН, 1957

А. Х. КРУУСАМЯГИ

**Продукты переработки горючего сланца
в качестве связующих добавок в литейном
производстве**

Ер. 964

AKADEEMIA
Keskraamatukogu

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ТАЛЛИН, 1957

Автор считает своим долгом выразить глубокую благодарность проф. П. П. Бергу за большую помощь, оказанную при проведении данной работы.

А. Х. Круусамяги

ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА В КАЧЕСТВЕ
СВЯЗУЮЩИХ ДОБАВОК В ЛИТЕЙНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

*

Издательство

Таллинского Политехнического Института

Редактор проф. докт. техн. наук А. Аарна

Технический редактор А. Тамм

Корректор Н. Щеглов

Подписано к печати 16 IX 1957. Бумага $54 \times 84^{1/16}$. Печатных листов 1,5.
По формату 60×92 печатных листов 1,23. Учетно-издательских листов 1,26.

Тираж 800. Заказ № 629. МВ-05877.

Типография Управления Делами СМ ЭССР, Таллин.

Цена 90 коп.

ВВЕДЕНИЕ

Задачи, поставленные шестым пятилетним планом развития народного хозяйства СССР в области машиностроения, обуславливают быстрое развитие литейного производства.

Наряду с количественным ростом растет сложность конфигураций отливок, повышаются требования к качеству литья, чистоте поверхности, росту производительности труда и сокращению цикла производства отливок.

Качество литья и производительность труда во многом зависят от качества применяемых связующих добавок. Применяемые в литейном производстве связующие добавки зачастую являются дефицитными или же не отвечают всем требованиям литейного производства, поэтому вопрос разработки новых связующих добавок и решение вопроса о расширении сырьевой базы для их производства является актуальным.

До последнего времени еще мало исследованы продукты переработки сланцевой смолы в качестве связующих добавок в литейном производстве.

Предлагаемая работа посвящена исследованию возможностей переработки сырой сланцевой смолы в качественные связующие добавки для литейного производства.

I. КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Сланцевая смола является продуктом термического разложения керогена сланца.

Для промышленного получения сланцевой смолы в ЭССР применяют три системы:

- 1) туннельные печи;
- 2) шахтные генераторы;
- 3) вращающиеся реторты.

Во всех промышленных системах для термической переработки сланца существуют своеобразные условия, и это не может не оказать влияния на получаемые продукты перегонки, хотя химический состав для одной и той же фракции смолы остается почти одним и тем же. Сланцевая смола состоит из:

- 1) кислых соединений,
- 2) нейтральных кислородных соединений,
- 3) углеводородов,
- 4) сернистых и азотистых соединений.

С повышением температуры кипения смолы, содержание кислых и нейтральных соединений увеличивается, а содержание углеводородов уменьшится.

Кислые соединения, по исследованиям Х. Раудсепп, состоят в основном из крезолов, ксиленолов, алкилированных фенолов, нафтолов и небольшого количества карбоновых кислот.

Большое содержание кислых соединений открывает перспективы использования сланцевой смолы для производства фенолформальдегидной смолы.

После удаления раствором NaOH кислых соединений (фенолов и карбоновых кислот) остается нейтральная часть смолы.

Кислород в нейтральной части высших фракций сланцевой смолы содержится в виде эфирной, гидроксильной и карбонильной функциональных групп.

Углеводородная часть средних фракций сланцевой смолы, согласно исследованиям А. Аарна и К. Каск (I), имеет следующий групповой состав: парафиновых углеводородов — 14%, нафтеновых — 16%, непредельных — 40%, ароматических — 30%, а углеводородная часть тяжелых фракций сланцевой смолы (2) содержит парафиновых и нафтеновых углеводородов в пределах — 35%, непредельных — 50–55%, ароматических — 15–20%.

С повышением температуры кипения смолы уменьшается содержание углеводородов, увеличивается содержание кислых и нейтральных кислородных соединений, возрастает количество активного водорода в нейтральной смоле и увеличивается содержание асфальтенов.

Максимальное содержание асфальтенов имеется во фракциях 175–250° С (8 мм Hg). Так как асфальтены способствуют высыханию и увеличению сухой прочности, то лучшей сырой смолой, в качестве связующей добавки, по-видимому являются эти фракции. Фракции свыше 250° С (8 мм Hg) имеют асфальтенов в 3 раза меньше и кокса в 3–4 раза больше, чем фракции 175–250° С, поэтому эти последние фракции мало пригодны в качестве связующих.

Карбоновые кислоты из-за их незначительного содержания не могут оказать большого влияния на качество связующей добавки. Можно предполагать, что они увеличивают адгезию между песком и смолой.

II. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА НА СВОЙСТВА СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩЕЙ ДОБАВКИ

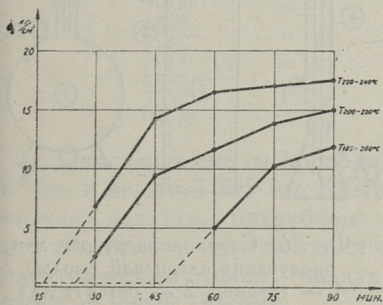
В качестве исходных продуктов при исследовании были использованы:

- а) ГТФ, вязкостью E_{100}° — 1,99
- б) смола шахтных генераторов, вязкостью . . . E_{75}° — 6,2
- в) смола туннельных печей, вязкостью . . . E_{75}° — 5,5
- г) смола вращающейся реторты, вязкостью . E_{75}° — 8,0
- д) остаток смолы после вакуумной дистилляции смолы вращающейся реторты с температурой каплепадения 28° С, температурой размягчения по Кремер-Сарнову 12° С.

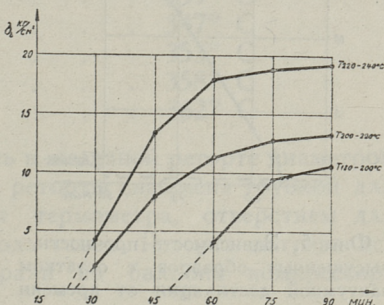
Безводные смеси — песок К 70/140 — 97%, смола — 3%, как видно из фиг. № № 1, 2, 3, 4 и 5, при продолжительности сушки 90 минут и температуре $220 \div 240^{\circ}$ С имеют прочность в высушенном состоянии $5,5 \div 6 \frac{1\%}{\text{кг/см}^2}$

Меньшую высыхаемость и прочность имеют смолы вращающейся реторты; это, видимо, следует объяснить отличающимся термическим и газовым режимом этих реторт. Самую малую высыхаемость имеет остаток вакуумной дистилляции.

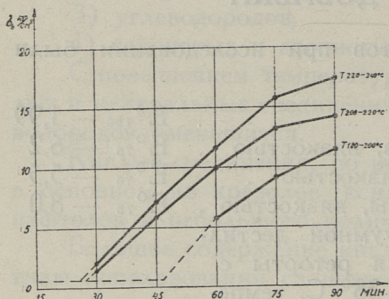
Оптимальной температурой сушки безводных смесей является $220 \div 240^{\circ}$ С.



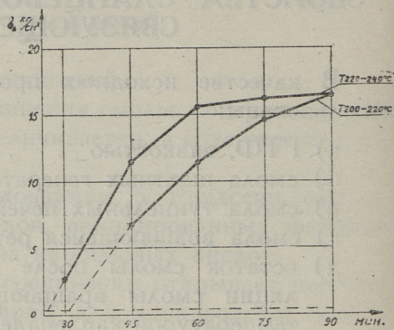
Фиг. 1. Зависимость прочности высушенных образцов с ГТФ от времени и температуры сушки.



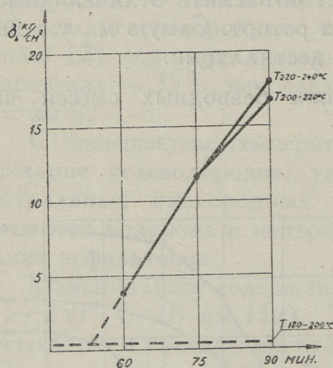
Фиг. 2. Зависимость прочности высушенных образцов со сланцевой смолой шахтного генератора от времени и температуры сушки.



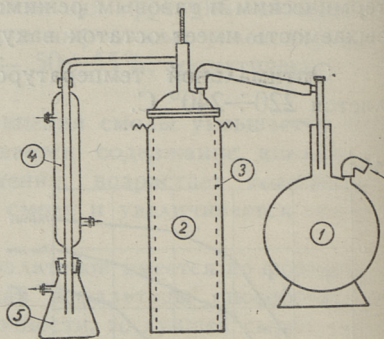
Фиг. 3. Зависимость прочности высушенных образцов со сланцевой смолой туннельных печей от времени и температуры сушки.



Фиг. 4. Зависимость прочности высушенных образцов со сланцевой смолой вращающейся реторты от времени и температуры сушки.



Фиг. 5. Зависимость прочности высушенных образцов с остатком вакуумной дистилляции от времени и температуры сушки.



Фиг. 6. Схема аппаратуры для продувания сланцевой смолы. 1 — газомер, 2 — реторта для продувания, 3 — электрический нагреватель, 4 — холодильник, 5 — приемник.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ОКИСЛЕНИЯ СМОЛЫ ТУННЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ СЛАНЦЕХИМИЧЕСКОГО КОМБИНАТА КИВИЫЛИ

В качестве исходной смолы для исследований использовалась смола туннельных печей со следующими физико-химическими константами:

| | |
|---|--------|
| удельный вес при 20° С | 1,0065 |
| вязкость по Энглеру при | |
| температуре 50° С | 7,0 |
| „ 100° С | 1,51 |
| содержание фенолов, % (объемн.) | 41 |
| содержание воды, % | 1,47 |
| содержание золы, % | 0,0135 |
| коксуемость, % | 5 |
| температура вспышки по Маркусону, °С | 131 |
| температура застывания, °С | 15 |

Фракционный состав:

| | |
|---------------------------------------|--------|
| Начало кипения | 163° С |
| 5% перегоняется до | 282° С |
| 10% „ „ | 293° С |
| 15% „ „ | 304° С |
| 20% „ „ | 310° С |
| 25% „ „ | 318° С |
| 30% „ „ | 328° С |
| 35% „ „ | 333° С |
| 40% „ „ | 339° С |
| 45% „ „ | 347° С |
| 50% „ „ | 353° С |
| 55% „ „ | 358° С |
| 60% „ „ | 362° С |

Окисление смолы проводилось в железной реторте диаметром 63 мм и высотой 595 мм. Крышка реторты снабжена трубкой для впуска воздуха, патрубком для термометра, отверстием для взятия проб и трубкой для отвода газов. Реторта нагревалась электрическим током, воздух брали из баллона компрессора через газовый счетчик.

Схема аппарата для окисления приведена на фиг. 6.

Для окисления в реторту вводили 1000 грамм смолы. Смолу нагревали до требуемой температуры и пропускали через нее воздух до получения окисленной смолы желаемой вязкости.

а. Влияние температуры окисления

Окисление смолы проводилось в трех температурных интервалах — $130 \div 150^\circ \text{C}$; $150 \div 175^\circ \text{C}$ и $240 \div 260^\circ \text{C}$ для выяснения влияния температуры на направление окисления.

Исследования показали, что температура окисления не оказывает существенного влияния на связующее свойство смолы. Связующие свойства слегка повышаются с повышением температуры окисления, но незначительно: экономически целесообразно провести окисление при температуре $240 \div 260^\circ \text{C}$.

Введение в смолу перекиси бензоила $0,1 \div 0,2\%$ увеличивает скорость окисления и сокращает продолжительность сушки стержней. Например, безводная смесь: песок К 50/100 — 91% , кварцевая мука — 6% , окисленная добавлением перекиси бензоила смола — 3% — при $200 \div 225^\circ \text{C}$ и продолжительности сушки 30 минут дает образцы прочностью на разрыв 17 кг/см^2 .

б. Влияние скорости продувания

Исследования показали, что скорость продувания от 0,4 до 6 л/мин. кг не влияет на прочность высушенных образцов и на скорость высыхания. Оптимальной скоростью продувания при производстве связующих, по-видимому, является $0,6 \div 1,5$ литра воздуха в минуту на 1 кг смолы.

в. Влияние глубины окисления

Для выявления глубины окисления на качество связующего в литейном производстве исходную смолу вязкостью $E_{100}^\circ — 1,5$ окисляли от $E_{100}^\circ — 2,86$ до $E_{100}^\circ — 13,23$ и до температуры размягчения по Кремер-Сарнову от $20,3^\circ \text{C}$ до 69°C .

На фигуре 7 видно, что при увеличении вязкости смолы в $2 \div 3$ раза связующие свойства смолы увеличиваются по сравнению с исходной смолой на $75 \div 80\%$. Увеличение при окислении вязкости свыше 3-х раз уже не увеличивает связующих свойств смолы, но требует значительного расхода растворителя для разведения смолы до вязкости $10 \div 12$ по Энглеру при температуре 50°C .

При большей вязкости смола трудно смешивается с песком.

С увеличением глубины окисления увеличивается не только расход растворителя, но и смола становится трудно растворимой и для растворения потребуется частично ароматические растворители. Это, по-видимому, объясняется меньшей растворимостью

глубоко окисленных смол и большими размерами мицелл смолы, что для полного покрытия поверхности всех зерен потребует больше связующего, а увеличение вязкости в 2-3 раза сообщит смоле достаточную реакционную способность, обеспечивающую быстрое высыхание и взаимодействие лигнино-сульфоновым комплексом сульфитной барды.

Окисленную смолу возможно добавлять в смесь в виде раствора в бензине или в виде глинисто-сульфитной эмульсии.

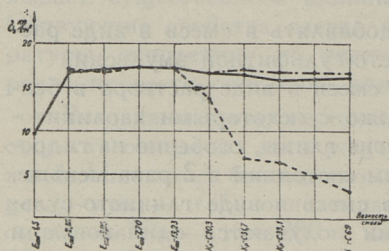
Введение окисленной смолы в смесь в виде раствора в бензине дает хорошие результаты только с некоторыми каолинитовыми глинами. При переходе на другие глины, особенно на гидрослюдистые, прочность в высушенном состоянии в 2 раза меньше. При введении окисленной смолы в смесь в виде глинисто-сульфитной эмульсии со всеми глинами получаются одинаковые и хорошие результаты. Это можно объяснить ориентацией молекул смолы и некоторых составляющих сульфитно-спиртовой барды, так как при обоих способах смешивания адсорбционная способность и омыляющее действие глины остаются одинаковыми.

Введение в смесь ГТФ в виде глинисто-сульфитной эмульсии также увеличивает прочность в высушенном состоянии, но в значительно меньшей степени, чем при окисленной смоле. Это показывает, что молекулы ГТФ и сырой сланцевой смолы более подвижны и легче принимают оптимальную ориентацию относительно других составляющих смеси, чем молекулы окисленной смолы.

Окисленные смолы, вязкостью $E^{\circ}_{100} \leq 20$, эмульгируются хорошо, но более вязкие смолы дают грубодисперсную эмульсию и стержни с малой прочностью в высушенном состоянии. Например: смолы вязкостью до $E^{\circ}_{100} \leq 20$ дают смесям: песок К 50/100 — 92%, вода — 2%, эмульсия (сульфитная барда уд. вес 1,27 — 50%, глина — 20%, окисленная смола — 30%) — 6% прочность в высушенном состоянии $16 \div 18$ кг/см², смола же с температурой размягчения по Кремер-Сарнову — 69° С сообщает этим смесям в 5 раз меньшую прочность — 3,2 кг/см².

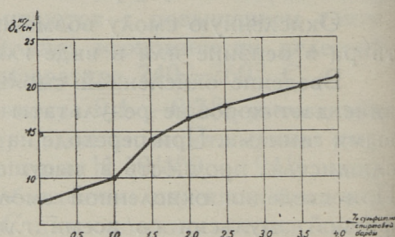
Для улучшения эмульгируемости вязкие смолы достаточно предварительно растворить в небольшом количестве сланцевого бензина, доведением их вязкости приблизительно до $E^{\circ}_{100} \approx 20$. Такие предварительно растворенные смолы хорошо эмульгируются и дают такую же прочность в высушенном состоянии, как и вязкие смолы. Это положение относится, по-видимому, и ко всем эмульсионным крепителям, изготовленным из битумов и пеков.

Выяснилось также, что глубина окисления не влияет на скорость сушки стержней. Для достижения максимальной прочности песчаных смесей в сухом состоянии при минимальной себестоимости связующего вязкость исходной смолы следует увеличить в 2-3 раза.



Фиг. 7. Зависимость прочности высушенных образцов от глубины окисления смолы:

— раствор смолы в бензине
 глинисто-сульфитная эмульсия
 — · — глинисто-сульфитная эмульсия с предварительным растворением смолы в бензине.



Фиг. 8. Влияние количества сульфитной барды на прочность высушенных образцов с окисленной смолой.

г. Влияние количества сульфитной барды на прочность высушенных образцов с окисленной смолой

На фиг. 8 видно, что сульфитная барда сильно увеличивает прочность в высушенном состоянии. Это можно объяснить четырьмя причинами:

1. Сульфитная барда увеличивает силы адгезии между кварцевым песком и смолой.
2. Молекулы сульфитной барды как водорастворимого связующего имеют большую подвижность, легко адсорбируются глинистой составляющей и тем уменьшают адсорбцию смолы.
3. Между окисленной смолой и лигнино-сульфоновым комплексом и углеводами происходят химические реакции, вследствие которых образуются соединения, дающие более прочную пленку.
4. Сульфитная барда создает условия для испарения пленочной воды без разрушения пленки. При испарении адсорбционной и пленочной воды разрушается гидрофобная пленка, связывающая отдельные зерна между собою. При добавлении в смесь сульфитной барды пленка до окончательного высыхания остается

гигроскопичной и создает условия для испарения влаги с поверхности зерен без разрушения пленки.

На фиг. 8 видно, что с увеличением содержания сульфитной барды увеличивается прочность в высушенном состоянии. При содержании сульфитной барды в количестве 4% прочность песчаной смеси увеличивается почти в 3 раза против смеси без сульфитной барды.

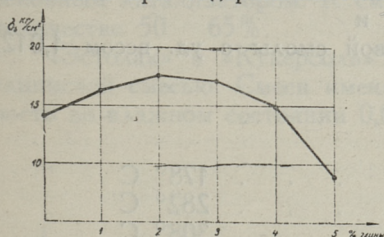
д. Влияние содержания глины на прочность в высушенном состоянии

Действие глины на прочность песчаных смесей в высушенном состоянии является двояким:

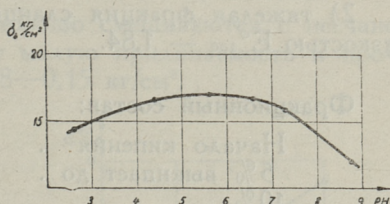
1. Глина увеличивает поверхность соприкосновения между зернами и тем увеличивает прочность в высушенном состоянии.

2. Мелкодисперсные частицы глины сильно увеличивают общую поверхность смеси, вызывая явления адсорбции связующего вещества; ионы натрия, калия и кальция вступают в химические реакции с составляющими смолы с образованием мыл и фенолятов и тем уменьшают прочность песчаных смесей.

В смесях с окисленной смолой и сульфитной бардой, как показывает фиг. 9, сперва преобладает первая тенденция до увеличения глины до 2%. При большем содержании глины преобладает вторая тенденция и прочность песчаных смесей в высушенном состоянии при содержании глины $>2\%$ уменьшается.



Фиг. 9. Влияние глины на прочность высушенных образцов с окисленной смолой.



Фиг. 10. Влияние pH сульфитной барды на прочность высушенных образцов с окисленной смолой.

е. Влияние pH сульфитной барды на прочность в высушенном состоянии

На фиг. 10 видно, что pH сульфитной барды оказывает большое влияние на прочность в высушенном состоянии с окисленной смолой. Максимальная прочность в высушенном состоя-

нии получается при $pH = 5,6$. Учитывая щелочной характер применяемой воды и глины, можно предполагать, что кислотность смеси при этом равняется 7. Увеличение pH сульфитной барды свыше 8 вызывает резкое падение прочности в высушенном состоянии, в то время как уменьшение pH ниже 5 оказывает значительно меньшее влияние.

Можно предполагать, что от кислотности среды зависит и характер конденсации и полимеризации.

На изменение характера окислительной полимеризации в зависимости от кислотности среды указывает и цвет стержней после сушки. В кислой или нейтральной среде стержни имеют желто-коричневый до черного цвет, в щелочной среде — светлорыжий цвет. Резкое падение прочности происходит при введении в смесь щелочи; например: при введении в смесь (К 50/100 — 91,5%, глина — 2%, вода — 2%, сульфитная барда — 2,5%, окисленная смола — 2%) — 0,24% жидкого стекла — прочность высушенных образцов падает больше чем в 2 раза, с 17,3 кг/см² до 8 кг/см².

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЯ СЛАНЦЕВЫХ ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

В качестве исходных материалов были использованы:

- 1) «Эстолак» и «Кукерсоль» и
- 2) тяжелая фракция сланцевой смолы с уд. весом 1,012, вязкостью E_{100}° — 1,84.

Фракционный состав:

| | |
|---------------------------|--------|
| Начало кипения | 178° С |
| 5% выкипает до | 282° С |
| 10% " " | 308° С |
| 15% " " | 321° С |
| 20% " " | 327° С |
| 25% " " | 331° С |
| 30% " " | 340° С |
| 35% " " | 345° С |
| 40% " " | 348° С |
| 45% " " | 351° С |
| 50% " " | 354° С |
| 55% " " | 359° С |
| 60% " " | 364° С |

3) топочное масло сланцехимического комбината Кивийли, вязкостью $E^{\circ}_{100} = 1,51$;

4) тяжелый сланцевый бензин с уд. весом 0,801;

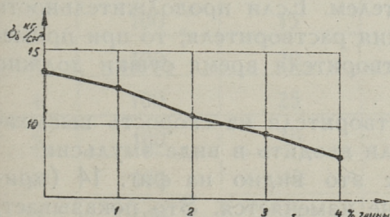
Фракционный состав тяжелого бензина:

| | | |
|----------------------|--------------|-----|
| При темп. 125—143° С | перегоняется | 5% |
| ” ” 143—146° С | ” | 10% |
| ” ” 146—149° С | ” | 15% |
| ” ” 149—152° С | ” | 20% |
| ” ” 152—154° С | ” | 25% |
| ” ” 154—156° С | ” | 30% |
| ” ” 156—161° С | ” | 40% |
| ” ” 161—166° С | ” | 50% |
| ” ” 166—173° С | ” | 60% |
| ” ” 173—179° С | ” | 70% |
| ” ” 179—187° С | ” | 80% |
| ” ” 187—198° С | ” | 90% |
| ” ” 198—206° С | ” | 95% |

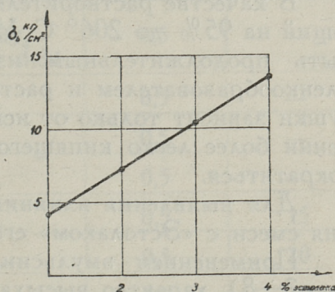
5) талловое масло сульфатцеллюлозного завода Кехра.

«Эстолак» и «Кукерсоль» являются продуктами конденсации сланцевой смолы с формальдегидом, в молярном соотношении смолы к формальдегиду 7:8 или 1:1. «Эстолак» получают при конденсации смолы с кислым катализатором, серной или соляной кислотой; «Кукерсоль» при конденсации сланцевой смолы с основным катализатором. К смоле прибавляется растворитель в количестве 50—65%.

«Эстолак» и «Кукерсоль» хорошо смешиваются с песчано-глинистой смесью. Смеси имеют малую прилипаемость и прочность во влажном состоянии 0,08—0,15 кг/см².



Фиг. 11. Влияние количества глины на прочность высушенных образцов с «Эстолаком».



Фиг. 12. Зависимость прочности высушенных образцов от количества введенного «Эстолака».

Результаты испытаний приведены на фиг. 11 и 12, откуда видно, что на абсолютную прочность сухих образцов из смеси с «Эстолаком» количество глины, сульфитной барды и количество «Эстолака» оказывают такое же влияние, как и при других связующих.

По фиг. 13 можно различить три стадии увеличения прочности смеси с «Эстолаком».

Первая стадия — происходит испарение воды и растворителя и образцы имеют незначительную прочность, обусловленную поверхностным натяжением и вязкостью жидкой фазы. Этот период продолжается от 3 до 5 минут.

Вторая стадия — образуется пленка, толщина которой постоянно увеличивается, пока жидкая фаза не перейдет в твердую. Продолжительность этого периода при температуре $220\text{--}240^{\circ}\text{C}$ около 25 минут. Лимитирующим процессом в наружных слоях является диффузия растворителя внутри пленки. Во внутренних частях стержня лимитирующим может быть и процесс испарения, так как здесь затруднено удаление паров растворителя.

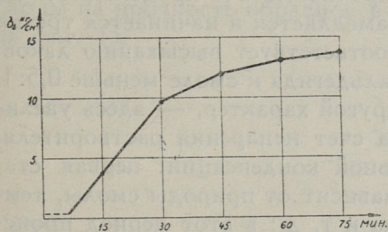
В третьей стадии происходит испарение растворителя, наиболее прочно связанного с пленкообразователем. Процесс идет медленно, и прочность пленки увеличивается значительно меньше, чем во второй стадии.

Эти стадии в разных частях стержня перекрывают друг друга. Когда во внешних слоях заканчивается третья стадия, во внутренних может продолжаться вторая. При завершении процесса высыхания во внутренних частях в наружных частях стержня под влиянием температуры и кислорода воздуха уже начнутся процессы разрушения.

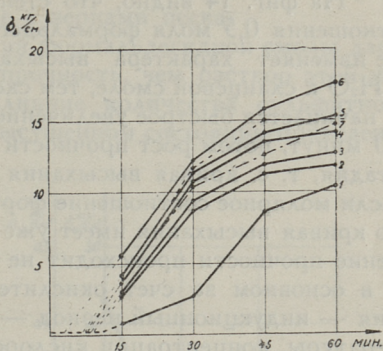
В качестве растворителя «Эстолака» брали бензин, выкипающий на 95% до 206°C . Испарение такого растворителя может быть продолжительным из-за больших сил адгезии между пленкообразователем и растворителем. Если продолжительность сушки зависит только от испарения растворителя, то при применении более легко кипящего растворителя время сушки должно сократиться.

Для выявления влияния растворителя на скорость высыхания смеси с «Эстолаком» его стали вводить в виде эмульсии.

Применением эмульсии, как это видно на фиг. 14 (кривые 2-8), характер высыхания не изменяется. Это показывает, что причиной медленного высыхания является наличие низкомолекулярных фракций в самой смоле, удаление которых увеличивает прочность и эластичность пленки.



Фиг. 13. Зависимость прочности высушенных образцов с «Эстолаком» от продолжительности сушки



Фиг. 14. Влияние продолжительности сушки на прочность высушенных образцов при $T_{220 \div 240}^{\circ}\text{C}$ со смолами разной степени конденсации.

Для выяснения влияния степени конденсации на скорость высыхания были испытаны смолы с разным соотношением сланцевой смолы к формальдегиду. Испытано было 8 смол согласно таблице № 1.

Таблица 1

Рецептура изготовлявшихся смол

| Номер смолы | Сланцевая смола (вес. част.) | Формальдегид 32% (вес. част.) | Катализатор | | Сланцевый бензин (вес. част.) |
|-------------|------------------------------|-------------------------------|---|------------|-------------------------------|
| | | | наименование | вес. част. | |
| 1 | 100 | 10 | H_2SO_4 уд. вес 1,84 | 0,5 | — |
| 2 | 100 | 15 | „ | 0,5 | — |
| 3 | 100 | 20 | „ | 0,5 | — |
| 4 | 100 | 25 | „ | 0,5 | — |
| 5 | 100 | 30 | „ | 0,5 | 15 |
| 6 | 100 | 40 | „ | 0,5 | 20 |
| 7 | 100 | 45 | „ | 0,5 | 20 |
| 8 | 100 | 45 | NH_4OH 25% водн. раств. | | |

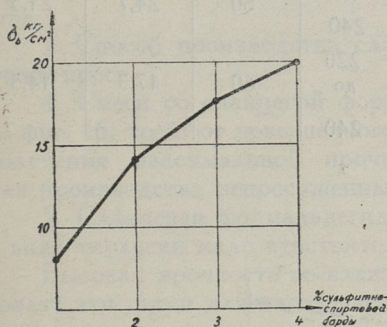
На фиг. 14 видно, что степень конденсации, начиная от соотношения 0,5 моля формальдегида на 1 моль сланцевой смолы, не изменяет характера высыхания. Чем больше соотношение $\text{СН}_2\text{О}$ к сланцевой смоле, тем скорее заканчивается первая стадия и начинается быстрое увеличение прочности. Это продолжается до 30 минут, потом рост прочности замедляется и начинается третья стадия, т. е. кривая высыхания соответствует высыханию лаков. Если молярное соотношение формальдегида к смоле меньше 0,5:1, то кривая высыхания имеет уже другой характер, — здесь увеличение прочности происходит не за счет испарения растворителя, а в основном за счет окислительной конденсации: первая стадия — индукционный период — зависит от природы смолы, температуры, концентрации кислорода и т. д.; в этот период происходит активизация молекул смолы, — образуются активные центры, и прочность образцов увеличивается медленно. За этим начнется интенсивное окисление смолы с увеличением кислотности и образованием осадков. Прочность образцов в этот период быстро увеличивается. Скорость окисления зависит в основном от температуры и концентрации кислорода. Вслед за этим периодом из-за концентрации продуктов окисления процесс окисления сначала ослабевает, а потом совершенно тормозится. Процесс образования пленки из сланцевой формальдегидной смолы нельзя рассматривать как процесс простого испарения растворителя, а как процесс испарения растворителя и окислительной поликонденсации, приводящей к частичному образованию трехмерных полимеров. В результате поликонденсации растет твердость и падает эластичность и растворимость пленки.

Фиг. 14 показывает, что с увеличением соотношения формальдегида к смоле увеличивается и прочность высушенных образцов. Это увеличение продолжается до молярного соотношения формальдегида к смоле 6:5. При дальнейшем увеличении этого соотношения прочность высушенных образцов падает. Увеличение прочности с увеличением соотношения формальдегида к смоле объясняется увеличением молекулярного веса получаемой смолы и тем, что при большой концентрации формальдегида в процессе конденсации участвуют и менее реактивные компоненты смолы. При соотношении формальдегида к смоле более 6:7, по-видимому, образуется частично резитол, что и уменьшает качество смолы.

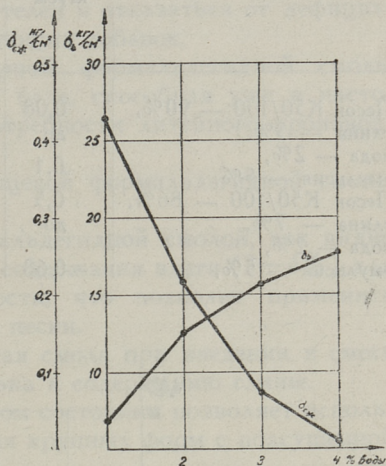
На фиг. 14 видно, что при основном катализаторе (NH_4OH) прочность сухих образцов меньше, чем при кислотном катализаторе. Это объясняется характером получаемых продуктов конденсации. По-видимому, при кислых катализаторах молекулы получаются с

более резко выраженными гидрофильными свойствами, которые и обеспечивают лучшее сцепление с зёрнами песка.

Глинисто-сульфитная эмульсия формальдегидной смолы даёт высушенным образцам большую прочность, чем раствор этой же смолы в сланцевом бензине. Влияние количества сульфитной барды на прочность образцов в высушенном состоянии приведено на фиг. 15.



Фиг. 15. Влияние количества сульфитной барды на прочность высушенных образцов со сланцевой формальдегидной смолой № 6.



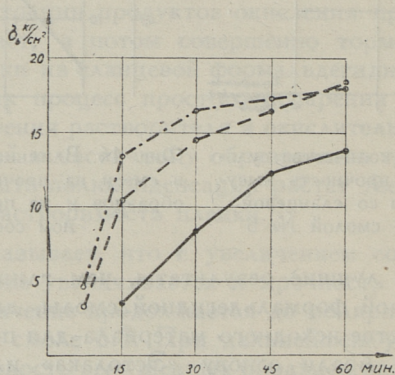
Фиг. 16. Влияние количества воды в смеси на прочность высушенных образцов и на прочность во влажном состоянии.

Значительно лучшие результаты, чем глинисто-сульфитная эмульсия сланцевой формальдегидной смолы, даёт безглинистая эмульсия. В качестве исходного материала для получения безглинистой эмульсии брали основу «Эстолака» или «Кукерсоля», температура каплепадения которой была прибавлением сланцевого бензина доведена до $12\text{--}14^\circ\text{C}$ по Уббелюде. Для приготовления эмульсии сульфитную барду уд. веса $1,27\text{--}1,30$ нагрели до 80°C и при перемешивании прибавляли 20% смолы, нагретой до $80\text{--}100^\circ\text{C}$. После $90\text{--}120$ -минутного перемешивания получалась однородная эмульсия.

Результаты испытания эмульсии приведены в табл. 2.

На фиг. 17 видно, что хорошие результаты получаются и при применении безводных смесей на сланцевой фенол-формальдегидной и на сланцевой формальдегидной смоле.

| Смесь | Прочн. во влаж- ном сос- тоянии в кг/см ² | Темп. сушки в °С | Время сушки в мин. | Эмуль- сия на основе «Эсто- лака» | Эмуль- сия на основе «Кукер- соля» |
|---|--|-------------------------|--------------------------|---|--|
| | | | | Прочность высушенных образцов на разрыв в кг/см ² | |
| Песок К50/100 — 90%, глина — 3%, вода — 2%, эмульсия — 5%, | 0,08 до | 220 до | 60 | 24,7 | 21,5 |
| Песок К50/100 — 86%, глина — 7%, вода — 2%, эмульсия — 5%, | 0,1 0,5 до —0,68 | 240 220 до 240 | 60 | 17,3 | 14,5 |



Фиг. 17. Зависимость прочности высушенных образцов от количества введенной смолы (безводная смесь):

- сланцевая формальдегидная смола
- - - - - сланцевая фенол-формальдегидная смола.

Сланцевая формальдегидная смола, имея скорость высыхания наравне с другими связующими, обладает рядом несомненных преимуществ:

1. Сланцевую формальдегидную смолу возможно прибавлять в смесь в виде раствора и в виде сульфитной эмульсии. В обоих случаях сланцевая формальдегидная смола пригодна для изготовления стержней I, II, и III классов. Это позволяет сократить номенклатуру применяемых крепителей и отказаться от дефицитных и дорогих органических связующих добавок.

2. Для производства сланцевой формальдегидной смолы имеется неорганическая сырьевая база, способная уже в настоящее время удовлетворить все потребности литейного производства.

3. Способ производства сланцевой формальдегидной смолы очень прост.

4. Смеси со сланцевой формальдегидной смолой, как видно на фиг. 16, требуют повышенного содержания влаги (3—4%) для получения максимальной прочности, что позволит применять для производства непросушенные пески.

5. Сланцевая формальдегидная смола при введении в смесь в виде эмульсии мало чувствительна к содержанию глины.

Высокая прочность во влажном состоянии позволяет использовать эти смеси для изготовления крупных форм с подсушенной поверхностью.

Прибавление таллового масла в формальдегидную смолу во время варки не улучшает качества, а, наоборот, ухудшает.

Прибавление таллового масла в смесь до 0,5% при соответствующем уменьшении формальдегидной смолы увеличивает сухую прочность стержней на 10—15%. Прочность во влажном состоянии при содержании воды в смеси 4% при этом увеличивается с 0,120 до 0,226 кг/см². На скорость высыхания прибавление в смесь таллового масла в сыром виде и в виде металлических солей (марганца) никакого влияния не оказывает.

Смеси с окисленной и сланцевой формальдегидной смолой не обладают неприятным запахом, как сырая смола и ГТФ.

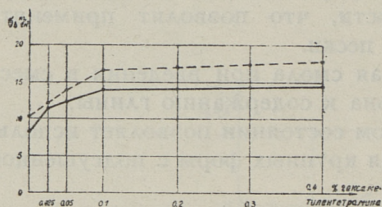
V. СОВМЕЩЕНИЕ ПРОЦЕССА СМОЛООБРАЗОВАНИЯ С ПРОЦЕССОМ СУШКИ СТЕРЖНЕЙ

Были исследованы возможности совмещения процесса смолообразования с процессом сушки стержней введением в смесь альдегидов.

Первые опыты совмещения сушки с процессом образования формальдегидной смолы были проведены с формальдегидом. Смеси: песок К 50/100—90%, глина — 3%, вода — 2%, сульфитная барда — 3%, сланцевая смола — 2%, формальдегида от 0,05 до 0,15% — дали незначительное повышение прочности — всего около 15–20%, что объясняется нехваткой формальдегида для конденсации даже самых реактивных компонентов смолы. Дальнейшее увеличение содержания формальдегида настолько раздражающе действует на дыхательные органы и глаза, что работа становится невозможной.

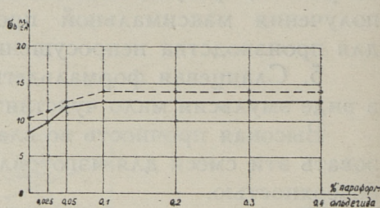
Во избежание раздражающего действия формальдегида стали применять его полимеры в виде гексаметиленetetрамина (технический уротропин) и параформальдегида.

Гексаметиленetetрамин и параформальдегид при смешивании и формовке не разлагаются и не выделяют формальдегида; условия труда по сравнению с другими смесями не ухудшаются.



Фиг. 18. Влияние количества гексаметилентетрамина на прочность высушенных образцов со сланцевой смолой:

- с топочной смолой сланце-химического комбината «Кививыли».
- с тяжелой смолой сланце-химического комбината «Кививыли».



Фиг. 19. Влияние количества параформальдегида на прочность высушенных образцов со сланцевой смолой:

- с топочной смолой сланце-химического комбината «Кививыли».
- с тяжелой смолой сланце-химического комбината «Кививыли».

На фиг. 18 приведены результаты прибавления гексаметилентетрамина в смесь (песок К 50/100 — 90%, глина — 3%, вода — 2%, сульфитная барда — 3%, сланцевая смола — 2%), а на фиг. 19 результаты прибавления параформальдегида. На эти результаты сильно влияет рН смеси и наличие катализатора. Лучшие результаты получаются при применении эмульсии сланцевой смолы с сульфитной бардой и гексаметилентетрамином.

VI. СЛАНЦЕВЫЕ ФЕНОЛ- ФОРМАЛЬДЕГИДНЫЕ СМОЛЫ

Для определения возможностей использования сланцевой фенол-формальдегидной смолы в качестве связующего для оболочковых форм были испытаны:

1. Фенолы комбината «Кивиили»

| | |
|--------------------------|--------|
| начало кипения | 165° С |
| конец кипения | 237° С |

2. Фенолы комбината «Кивиили», дистиллированные на заводе «Дестиллат»

| | |
|----------------------------------|--------|
| удельный вес при 20° С | 1,006 |
| начало кипения | 99° С |
| 5% выкипает до | 102° С |
| 10% " " | 204° С |
| 20% " " | 206° С |
| 30% " " | 209° С |
| 40% " " | 211° С |
| 50% " " | 216° С |
| 60% " " | 217° С |
| 70% " " | 223° С |
| 80% " " | 230° С |
| 90% " " | 248° С |

Содержание в щелочи нерастворимой части — 13,5%.

3. Фенолы комбината «Кивиили» имели по данным заводской лаборатории следующие показатели:

| | |
|----------------------------------|--------|
| удельный вес при 14° С | 1,021 |
| начало кипения | 113° С |
| 5% выкипает до | 189° С |
| 68% " " | 225° С |
| 85% " " | 255° С |
| 90% " " | 285° С |

Содержание воды — 2,5%.

Из первых двух фенолов были изготовлены в лабораторных условиях смолы по следующей рецептуре:

Смола № 1

| | |
|---|-------|
| фенолы № 1 | 500 г |
| формалин 40% | 280 г |
| соляная кислота уд. веса 1,19 | 3 г |

Температура размягчения смолы по Кремер-Сарнову — 81° С.

Смола № 2

| | |
|---|-------|
| фенолы № 2 | 500 г |
| формалин 40% | 260 г |
| соляная кислота уд. веса 1,19 | 3 г |

Температура размягчения смолы по Кремер-Сарнову — 68–84° С (в зависимости от продолжительности варки).

Смола № 3

Из фенолов № 3 на комбинате «Кивийли» была изготовлена смола по следующей рецептуре:

| | |
|-------------------------------|-----------|
| фенолы | 395 кг |
| формалин 40% | 200 кг |
| соляная кислота 30% | 3,7 литра |

Температура размягчения смолы по Кремер-Сарнову — 74° С.

Из вышеприведенных смол с примесью уротропина и песка К 50/100 из карьеры Пиуза были приготовлены смеси и определены скорости формирования оболочки при температуре модели 240 ÷ 260° и скорости спекания оболочки при температуре 350 ÷ 400° С, а также прочность на разрыв неуплотненных образцов. Результаты приведены в таблице 3.

Эти данные показывают, что сланцевые фенол-формальдегидные смолы по скорости формирования, спекания оболочки и по прочности не уступают пульвербакелиту и могут быть использованы для производства оболочковых форм. Оптимальным количеством уротропина к смоле является 8%, если при варке молярное соотношение фенола к формальдегиду было 7:8.

Смола № 3 из-за большого содержания нейтральных масел при размолке сильно прилипает к стенкам мельницы, а размолотая смола и песчано-смоляная смесь через 4–5 часов залеживаются и становятся комковатыми. При сушке образуется больше газов,

| | Содержание смолы и уротропина в смеси в % | Толщина оболочки в мм | Длительность процесса формирования оболочки в сек. | Длительность процесса спекания оболочки в сек. | Прочность на разрыв в кг/см ² |
|-----------|---|-----------------------|--|--|--|
| Смола № 1 | 5,4 | 6 | 17 | 40 | |
| Уротропин | 0,6 | 8 | 25 | 80 | 34,7 |
| Смола № 2 | 6,3 | 6 | 18 | 50 | |
| Уротропин | 0,7 | 8 | 34 | 90 | 37,1 |
| Смола № 3 | 6,3 | 6 | 20 | 65 | |
| Уротропин | 0,7 | 8 | 35 | 110 | 35,3 |

чем при пульвербакелите. Эти явления обусловлены наличием в исходном феноле большого количества нейтральных масел, которые являются растворителем смолы. Вероятно содержание нейтральных масел в исходном феноле не должно превышать 0,5 — 1%.

Был исследован также метод МАМИ. По этому методу пескодувным способом смесь вдувается в зазор между моделью и покрывающей ее изложницей. После заполнения зазора через смесь продувается горячий воздух, обеспечивающий быстрое твердение смолы за счет высыхания, окисления и полимеризации. Проведенные исследования показали возможность получения оболочки даже на тяжелой сланцевой смоле. При смеси:

| | |
|---|-------|
| песок К 50/100 | 94% |
| сульфитная барда уд. веса 1,27 | 3% |
| тяжелая фракция сланцевой смолы комбината «Кивийли» | 3% |
| уротропин | 0,25% |
| сульфат железа (FeSO ₄) | 0,1% |

при продувке горячим воздухом с температурой 255° С в течение 45 секунд были получены образцы толщиной 25 мм, прочностью от 11 до 13 кг/см².

Смесь: песок К 50/100 — 94%, сульфитная барда уд. веса 1,37 — 3%, «Эстолак» — 3% — при температуре воздуха 230° С за 60 сек дала образцы прочностью 12÷14 кг/см².

Применение этого метода затруднено по следующим причинам:

1) Сланцевая тяжелая фракция содержит в небольшом количестве предельных соединений, которые в этих условиях не связываются и обуславливают быстрое засорение вентов.

2) Колебания рН смеси сильно влияют на прочность, и результаты во многом зависят от применяемого катализатора.

VII. ВЫВОДЫ

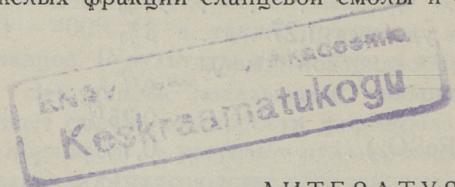
1. Окисление сланцевой смолы молекулярным кислородом воздуха увеличивает связующие свойства смолы до 80%. Каждая фракция смолы имеет определенную глубину окисления, при которой прочность высушенных образцов достигает максимума. Дальнейшее окисление прочности не увеличивает.

2. Сланцевая формальдегидная смола относится к группе связующих добавок А-I и пригодна для изготовления стержней I и II классов и форм с подсушенной поверхностью.

2. Совмещение процесса сушки с образованием сланцевой формальдегидной смолы, путем введения в смесь гексаметилен-тетрамина, увеличивает прочность сухих стержней до 60%.

3. Сланцевые фернол-формальдегидные смолы из суммарных фенолов с температурой кипения до 300° С пригодны для изготовления оболочковых форм. По прочности корки, скорости образования оболочки и по скорости спекания они не уступают пульвербакелиту.

4. Применением метода МАМИ открываются перспективы применения в качестве связующих для оболочковых форм тяжелых фракций сланцевой смолы и сырых фенолов.



ЛИТЕРАТУРА

1. А. Аарна и К. Каск. Об определении химического группового состава средних фракций сланцевой смолы методом хроматографического анализа. Труды Таллинского Политехнического Института А, № 51, 1953 г.

2. О. Эйзен. Исследование химического состава тяжелых фракций сланцевой смолы. Диссертация.

Цена 90 коп.