

Изобретение относится к области литейного производства, а именно, к формовочным самотвердеющим смесям на основе жидкого стекла и может быть использовано в других отраслях, применяющих жидкое стекло в качестве связующего компонента самотвердеющей системы, например, в строительной, огнеупорной, теплотехнической, металлургической отраслях.

Известно применение в качестве отвердителей самотвердеющих систем на жидком стекле соединений кремнефтористоводородной кислоты [1].

Однако высокая токсичность как самих соединений, так и фтористого водорода, выделяющегося при заливке металлом форм, требует организации мер безопасности, в связи с чем, данные отвердители ограниченно применяются в формообразовании в литейном производстве.

В основу изобретения поставлена задача улучшения санитарно-гигиенических свойств, выбиваемости формовочных смесей, расширения номенклатуры отвердителей для самотвердеющих систем на жидком стекле путем применения продукта термоокислительной деструкции органоминерального сырья (ПТОДОС) в качестве отвердителя следующего состава,

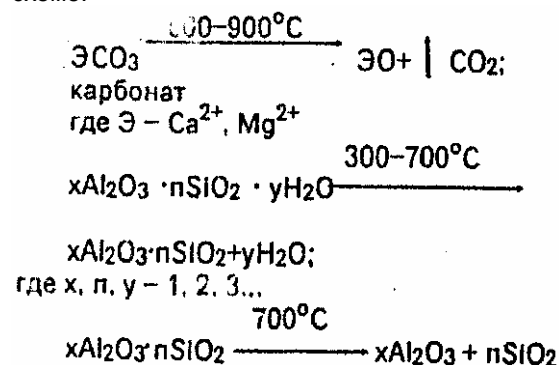
мас. %: сумма оксидов $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 45 - 81%, в том числе свободного оксида кальция (CaO своб.) - 6 - 25%, оксида кремния SiO_2 - 7 - 55%, потери при прокаливании составляют 0,1 - 12,0 мас. %.

Данный тонкодисперсный отвердитель представляет собой минеральный остаток, получаемый при термоокислительной деструкции органоминерального сырья, например, при пылевидном сжигании, применение которого известно в качестве подсыпного материала для укрепления грунтов в дорожном строительстве, мелиоранта кислых почв сельхозугодий, активной добавки при совместном помоле с клинкером при получении высокомарочных цементов М500 - 600 [2].

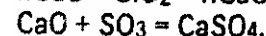
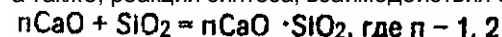
В качестве органоминерального сырья могут быть использованы полезные ископаемые: сланец, бурый каменный уголь, торф или продукты их переработки, например: кероген - продукт обогащения сланца, или шлам от обогащения сланца (ШОС), или отходы от обогащения сланца (ООС) - являющиеся органоминеральными побочными продуктами обогащения сланца.

Химический состав ПТОДОС из выше названных материалов представлен в табл.1. Наряду с макрокомпонентами SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , влияющими на кинетику отверждения жидкого стекла в состав ПТОДОС входят: $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ до 6%, P_2O_5 до 0,13%, SO_3 до 1,2 мас. %.

За счет энергии окисления органического вещества температура достигает 1000 - 1250°C, что обуславливает термическую диссоциацию неорганической составляющей органоминерального сырья представленной карбонатами, гидроалюмосиликатами до соответствующих оксидов по схеме:



а также, реакции синтеза, взаимодействия оксидов между собой, например:



Наличие в составе уловленного остатка, являющегося продуктом термоокислительной деструкции органоминерального сырья, силикатов кальция, алюминия, сульфата кальция и свободного оксида кальция обуславливает его отверждающее действие на жидкое стекло и обеспечивает необходимые физико-механические и технологические свойства при использовании в жидкоподвижных, пластичных самотвердеющих смесях и иных системах (см. табл.2, 3, 4) и позволяет данный тонкодисперсный продукт использовать в качестве отвердителя, например, взамен феррохромового шлака, обеспечивая улучшение санитарно-гигиенических условий в связи с отсутствием в его составе Cr^{+6} , SiF_6^{-2} токсичных соединений с ионами.

Улучшение выбиваемости жидкостекляных смесей при высокотемпературном прогреве связано с разупрочняющим действием на пленки связующего газотворной составляющей недоокисленной органической и недиссоциированной части карбонатов, (показателем чего является наличие потерь при прокаливании отвердителя), так и с образованием тугоплавких структур, продуктов взаимодействия оксидов жидкого стекла с оксидами

Al_2O_3 , MgO , CaO , Fe_2O_3 типа $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ и т.п., препятствующих образованию жидкой фазы силиката натрия в области температур $\leq 900^\circ\text{C}$ и его взаимодействию с кварцевым огнеупорным наполнителем с образованием монолитной массы, что благоприятно сказывается на уменьшении остаточной прочности смеси (см, табл.2, 3).

Выбор в качестве органоминерального сырья для получения тонкодисперсного отвердителя выше перечисленных материалов, как и ограничение предельных значений суммарного содержания в нем оксидов двух-трехвалентных металлов определен на основании статистических данных анализов минеральных остатков при термоокислительном сжигании пылевидных органоминеральных материалов.

Ограничение предельных значений в минеральном остатке отвердителя свободного оксида кальция (**CaO своб.**) обосновано на основании анализа экспериментальных данных о кинетике отверждения и технологических свойствах самотвердеющих систем (смесей, клеев) и определяется тем, что при содержании ниже нижнего предела недостаточна скорость отверждения, что приводит к задолженности оснастки, снижает производительность, а выше верхнего предела скорость отверждения столь высока, что смесь имеет ограниченную живучесть, текучесть и не может быть использована для формообразования с применением традиционного оборудования без ухудшения качества стержней и форм.

Приготовление жидкоподвижных, пластичных самотвердеющих смесей, клеевых и иных самотвердеющих композиций с использованием отвердителя ПТОДОС не отличается от известных с использованием отвердителя феррохромового шлака. Например: в смеситель вводят огнеупорный наполнитель, отвердитель ПТОДОС, перемешивают 1 - 2 мин, а затем вводят жидкостекольную композицию (жидкое стекло) и продолжают перемешивать еще 1,5 - 2 мин. Возможен способ приготовления смеси заключающийся в предварительном смешивании огнеупорного наполнителя с жидко-стекольной связующей композицией (жидким стеклом) и последующем вводе в смесь отвердителя ПТОДОС. Приготовленную смесь используют для изготовления форм, стержней и иных изделий известными способами, стандартных образцов для физико-механических и технологических испытаний свойств смеси в соответствии с ГОСТ 23409.0 - 78 - ГОСТ 23409.9 - 78. Текучесть смеси определялась по конусу растекания смеси, выбиваемость определялась по остаточной прочности на сжатие после прокаливании образцов при 900°C и остывании вместе с печью. Результаты испытаний составов смеси приведены в табл.3, 4.

В состав самотвердеющих смесей, отверждаемых ПТОДОС, при необходимости, для улучшения технологических свойств, могут быть дополнительно введены добавки, применение которых известно данному целевому назначению. Например, для улучшения выбиваемости - гидрол, лигносульфонат, шлам от обогащения сланца и т.д.

Возможны иные различные модификации процесса и использования настоящего изобретения, не выходящие за пределы его существа и объема, не ограничивающиеся описанными вышеприведенными примерами его осуществления в целях иллюстрации заявляемого изобретения.

Реализация изобретения позволит улучшить санитарно-гигиенические условия, снизить себестоимость за счет сокращения энерготрудозатрат по выбивке и очистке отливок, более низкой стоимости ПТОДОС, расширить номенклатуру отвердителей для самотвердеющих систем на жидком стекле.

Таблица 1

Химический состав макрокомпонентов продукта термоокислительной деструкции органоминерального сырья, влияющих на кинетику отверждения самотвердеющих систем на жидком стекле, мас. %

№ п/п	Наименование органоминерального сырьевого источника	Содержание		ПТОДОС						
		органических веществ	минеральных веществ	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	CaO своб.	п.п.п.
1.	Сланец	35-55	45-65	26-28	6,5-9,3	4,9-5,2	2,5-4,5	45-50	12-25	0,15-0,55
2.	Кероген	70-80	20-30	20-25	6,0-7,5	3,0-4,5	3,0-6,2	45-50	16-25	0,30-0,70
3.	Шлам от обогащения сланца	13-68	32-87	28-30	7,0-15	3,0-7,0	4,0-5,1	50-60	14-20	0,70-3,0
4.	Отходы от обогащения сланца	7-10	90-93	7-10	2,31-3,35	1,53-3,53	2,72-6,53	60-65	16-25	3,0-10,0
5.	Угольный бурый	40-60	40-60	28-35	10-12	1,5-20,0	2,71-4,37	35-60	12-20	5,5-12,0
6.	Торф	60-95	5-40	35-55	15-25	10-30	2,0-10	8-15	6-10	4,1-6,5

Таблица 2

Жидкоподвижные самотвердеющие составы, физико-механические и технологические свойства

Ингредиенты	Содержание ингредиентов, мас. %						
	номер смеси						
	1	2	3	4	5	6	7
Отвердитель – феррохромовый шлак	4,5						
Жидкостекольная композиция, $\rho = 1,31 \text{ г/см}^3$	10	10	10	10	10	10	10
Отвердитель – ПТОДОС:СаОсвоб. мас. %							
1. Сланцевый 25	–	2,0					
2. Сланцешламовый 20			2,5				
3. Из отходов от обогащения сланца 16				2,7			
4. Керогеновый 19					2,5		
5. Бурокаменноугольный 12						3,5	
6. Торфяной 6,0							6,0
Огнеупорный наполнитель	Остальное						
Физико-механические свойства							
Прочность на сжатие, МПа							
через 1 ч	0,13	0,17	0,20	0,25	0,20	0,15	0,08
через 4 ч	0,70	0,71	0,73	0,75	0,71	0,70	0,66
Влажность, мас. %	5,8	6,0	6,0	5,7	5,8	5,5	5,5
Текучесть, мм	160	170	170	170	170	180	180
Газопроницаемость, ст.ед.	6	0	л	е	е		300
через 24 ч							
Остаточная прочность на сжатие после прокалки при 900°С и охлаждении	0,55	0,33	0,35	0,30	0,30	0,20	0,15

Примечание: Состав жидкостекольной композиции, мас. %: жидкое стекло $\rho = 1,48 \text{ г/см}^3$ – 6–7, поверхностно-активное вещество – 0,15–0,2 (ДС-РАС, КЧНР, мылонафт), вода до плотности 1,30–1,31 г/см^3 .

Огнеупорный наполнитель – кварцевый песок марки 1К02А по ГОСТ 2138-87.

Таблица 3

Пластичные самотвердеющие составы, физико-механические и технологические свойства

Ингредиенты	Содержание ингредиентов, мас. %						
	номер смеси						
	1	2	3	4	5	6	7
Отвердитель – феррохромовый шлак	3,0						
Отвердитель – ПТОДОС:							
сланцевый		1,5					
сланцешламный			1,5				
из отходов от обогащения сланца				1,5			
керогеновый					2,0		
бурокаменно-угольный						3,0	
торфяной							4,0
Жидкое стекло	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Огнеупорный наполнитель	Остальное						
Физико-механические свойства							
Влажность, мас. %	3,0	3,0	3,0	3,1	2,9	2,9	3,0
Газопроницаемость, ст.ед.	б	о	л	е	е		150
Прочность на сжатие после изготовления, МПа	0,005	0,005	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005
Прочность на сжатие после выдержки в оснастке, МПа, через час:							
0,25	0,005	0,020	0,018	0,018	0,018	0,015	0,010
0,5	0,015	0,120	0,100	0,072	0,065	0,060	0,015
1,0	0,027	0,230	0,210	0,170	0,170	0,130	0,032

4,0	0,57	0,64	0,69	0,75	0,72	0,75	0,60
Остаточная прочность на сжатие после прокали при 900°С и охлаждения, МПа	0,51	0,34	0,37	0,35	0,41	0,27	0,23

Примечание. Для приготовления пластичных самотвердеющих смесей использовано жидкое стекло $\rho = 1,48 \text{ г/см}^3$, модуль 2,61.

Т а б л и ц а 4

Составы и свойства самотвердеющих клеев на жидком стекле

Наименование ингредиентов	Содержание, мас. %						
Жидкое стекло	75	90	92	90	85	80	70
Отвердитель -- феррохромовый шлак	25						
Отвердитель -- ПТО-ДОС:							
сланцевый		10					
сланцешламовый			8				
из отходов от обогащения сланца				10			
керогеновый					15		
бурокаменноугольный						20	
торфяной							30
Физико-механические свойства							
Время использования, ч	до	двух	часов				
Прочность склеивания после 4 часов отверждения на разрыв, МПа	0,25–0,30	0,24–0,34	0,27–0,27	0,25–0,25	0,25–0,25	0,24–0,24	0,25–0,30