

Введение Технические лигносульфонаты (ТЛС) получают путем переработки отработанных сульфитных и бисульфитных щелоков. ТЛС применяются в литейном производстве в качестве связующего материала при изготовлении формовочных смесей при чугунном, стальном и цветном литье [1]. В качестве связующего ТЛС обладают рядом преимуществ: недефицитные, относительно нетоксичные и недорогие. Однако, в связи с тем, что технологии сульфитных варок на предприятиях разные, связующие свойства ТЛС отличаются друг от друга. Для повышения связующих свойств ТЛС их модифицируют, используя синтетические и природные вещества. Известны способы получения модифицированных лигносульфонатов (ЛСМ) с помощью следующих соединений неонол, эколит и т.п. [2]. Целью работы является модификация ТЛС для повышения их связующей способности. Для оценки результатов работы выбрана характеристика выдерживания заданного числа падений металлобрикета (прочность брикетов на сброс) произведенных с применением в качестве связующего ЛСМ. Для достижения цели решен ряд задач: проведен анализ ТЛС, проведен процесс модификации ТЛС, учитывая такие факторы как расход ТЛС по отношению к шихте, расход модификатора, на основе полученных данных выбран и проанализирован лучший вариант, разработана технологическая схема процесса брикетирования, включающая в себя модификацию ТЛС.

Экспериментальная часть В качестве объекта исследования использовали ТЛС Пермского целлюлозно-бумажного комбината. Так как ТЛС обладают нестабильными свойствами, отбор проб проводили три раза с промежутком в 1 месяц, соответственно ТЛС 1, ТЛС 2, ТЛС 3. Анализ образцов лигносульфонатов осуществляли в соответствии с ТУ 2455-028-00279580-2004 [3], свойства ТЛС: - массовая доля сухих веществ 46...48 %; - концентрация ионов водорода 7,2...8,0 рН; - плотность 1231...1275 кг/м³. Основным результатом, показывающим связующую способность ТЛС в данной работе, является прочность брикетов, произведенных с применением ТЛС, на сброс. Технология изготовления металлобрикетов заключается в дополнительном измельчении шихты, удалении камней, смешивании шихты с ТЛС, термической активации и загрузке ее в пресс-форму диаметром 25 мм. Брикетирование происходит при давлении 70 кгс/см² в течение 30 секунд с последующим извлечением брикета. Важным технологическим фактором является расход ТЛС к шихте. Расход установлен путем изготовления контрольных брикетов с ТЛС 1 без применения модификатора. Свойства брикетов при разных расходах ТЛС 1 к шихте представлены в таблице 1. Таблица 1 - Свойства металлобрикетов Расход ТЛС 1, масс. % Прочность брикетов на сброс, ср. зн. Прочность при сжатии, Н/см²

| Расход ТЛС 1, масс. % | Прочность брикетов на сброс, ср. зн. | Прочность при сжатии, Н/см ² |
|-----------------------|--------------------------------------|---|
| 8 | 1,2 | 570 |
| 9 | 1,4 | 565 |
| 10 | 3,4 | 569 |
| 12 | 3,4 | 208 |

Из таблицы 1 видно, что максимальная связующая способность ТЛС достигается при расходе 10 массовых % от шихты. По литературным данным известно, что расход модификатора для ТЛС должен находиться в диапазоне от 1...5 % от ТЛС в зависимости от вида модификатора

[4]. Для повышения связующей способности ТЛС в данной работе использовали карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) и карбамидоформальдегидные смолы: жидкую (КФЖ) и малотоксичную (КФС), в различных соотношениях путем смешивания с исходным ТЛС и последующим формованием металлобрикета. Данные высокомолекулярные соединения являются интересными объектами исследования как с точки зрения изучения химических процессов, происходящих при модификации, так и с точки зрения промышленного использования (относительно недороги и выпускаются в достаточных количествах). Процесс модификации происходил при следующих условиях: ТЛС, модификатор и шихта смешивались, полученная смесь выдерживалась 1 час при температуре 1300С, с последующим формованием металлобрикета. Расход модификатора по отношению к ТЛС был выбран 1 и 5 массовых %, а ТЛС по отношению к шихте составлял 10 массовых %. Полученные брикеты испытывались на прочность при сжатии и прочность на сброс. Испытания проводились по пять раз в каждом случае, средние значения представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Зависимость свойств брикетов от вида и расхода модификатора

| Образец ЛС | расход и вид модификатора, масс. % | Прочность при сжатии, Н/см ² | Прочность брикетов на сброс, количество раз, ср. зн. |
|------------|------------------------------------|---|--|
| ТЛС 2 | КФЖ 1% | 751 | 7,0 |
| ТЛС 2 | КФЖ 5% | 771 | 7,5 |
| ТЛС 3 | КФЖ 1% | 596 | 4,0 |
| ТЛС 3 | КФЖ 5% | 681 | 5,5 |
| ТЛС 2 | КМЦ 1% | 669 | 5,5 |
| ТЛС 2 | КМЦ 5% | 749 | 6,8 |
| ТЛС 3 | КМЦ 1% | 577 | 3,5 |
| ТЛС 3 | КМЦ 5% | 654 | 4,4 |
| ТЛС 2 | КФС 1% | 708 | 7,8 |
| ТЛС 2 | КФС 5% | 818 | 9,0 |
| ТЛС 3 | КФС 1% | 535 | 5,3 |
| ТЛС 3 | КФС 5% | 523 | 7,7 |

Из представленных результатов видно, что модификация ТЛС предложенными высокомолекулярными соединениями приводит к значительному улучшению прочностных характеристик брикетов: прочность брикетов при сжатии увеличивается практически во всех случаях, а прочность на сброс возрастает почти в два раза. Наиболее оптимальным вариантом расходования модификатора к ТЛС является 5 массовых %. Можно предположить, что при брикетировании протекает не только физическое взаимодействие ТЛС и шихты, но и химические реакции между модификаторами и ТЛС. Для подтверждения протекания химической реакции были сняты и сравнены ИК-спектры поглощения. На рисунке 1 представлен спектр ТЛС и спектр ЛСМ. Спектр ЛСМ, соответствует второму образцу ТЛС, модифицированному КФС с расходом массовых 5%, брикеты произведенные с применением данного варианта модификации выдержали наибольшее число падений. Рис. 1 - ИК-спектры ТЛС и ЛСМ - ЛСМ; - ТЛС

Сравнивая спектры необходимо отметить появление амидной полосы (1633,44), и увеличение интенсивности поглощения полосы характерной азот углеродной связи (1038,85). Данное значительное увеличение указывает на сшивку ТЛС и КФС с образованием связи между азотом и углеродом, подобные реакции характерны для представленных веществ [5]. В литературе известно также [6], что на прочностные характеристики влияют и физико-химические свойства ТЛС (рН и плотность). Однако в нашем случае ТЛС 2 и ТЛС 3 почти не

отличаются по данным показателям, поэтому проследить такое влияние практически невозможно. Для модификации ТЛС существующая технологическая схема производства металлобрикетов модернизирована (рис. 2). Рис. 2 - Технологическая схема производства металлобрикетов: 1 - емкость для подачи шихты; 2 - первый смеситель; 3 - емкость для хранения и подачи ТЛС; 4 - емкость для модификации; 5 - сушильный барабан; 6 - мерник; 7 - емкость для хранения и подачи КФС; 8 - второй смеситель; 9 - валковый пресс; 10 - инерционный грохот; 11 - узел готовых брикетов. Схема включает процесс модификации ТЛС. Шихта поступает в первый смеситель, также в него подается связующие из емкости для модификации. В емкость для модификации при помощи мерника из соответствующих емкостей подаются ТЛС и Модификатор. После прохождения первого смесителя смесь проходит через сушильный барабан и подается во второй смеситель, усредняется со второй порцией. Далее происходит прессования, для него используется валковый пресс, после чего брикеты проходят через инерционный грохот и поступают на узел готовых брикетов. При прохождении брикетов через инерционный грохот фракция брикетов, уменьшившаяся на 20 мм, проходит сквозь решетку возвращается во второй смеситель и подвергается повторному прессованию. Представленная схема позволяет значительно сократить число брикетов подвергаемых повторному прессованию. Выводы На основе полученных данных сделаны следующие выводы: - установлено, что представленные образцы ТЛС отличаются, друг от друга массовой долей сухих веществ на $\pm 2\%$; концентрацией ионов водорода $\pm 0,8$ рН и плотностью на ± 44 кг/м³, но эти отличия не влияют на связующую способность ТЛС; - получены образцы ЛСМ на основе ТЛС и модификаторов КМЦ, КФС и КФЖ; - показано, что ЛСМ при расходе КФС 5 массовых % к ТЛС, увеличивает связующую способность и прочность металлобрикетов, выражающуюся в увеличении количества выдерживаемых сбросов в 2,3...2,6 раз; - модернизирована технологическая схема производства металлобрикетов с применением КФС и расходом 5 массовых % к ТЛС.