

И. С. Журавлев, А. В. Вураско, О. В. Стоянов

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ СВОЙСТВ

Ключевые слова: модификация; лигносульфонаты; металлобрикеты; связующие.

Для повышения связующей способности жидких технических лигносульфонатов Пермского ЦБК, проведена их модификация. Установлено, что наибольшая связующая способность при прессовании металлобрикетов достигается при использовании карбамидоформальдегидной смолы с расходом 5 массовых процентов к лигносульфонату техническому.

Keywords: modification; lignin sulfonate; metalbriquettes; binding.

For increase of binding ability liquid technical lignin sulfonate the Perm pulp and paper mill, modification is carried out them. It is established that the greatest binding ability when pressing metalbriquettes is reached, when using karbamidoformaldegidny pitch with an expense of 5 mass percent to lignin sulfonate to the technical.

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/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.
ТЛС2 КФЖ 1%	751	7,0
ТЛС 2 КФЖ 5%	771	7,5
ТЛС 3 КФЖ 1%	596	4,0
ТЛС 3 КФЖ5%	681	5,5
ТЛС 2 КМЦ1%	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 КФС5%	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.

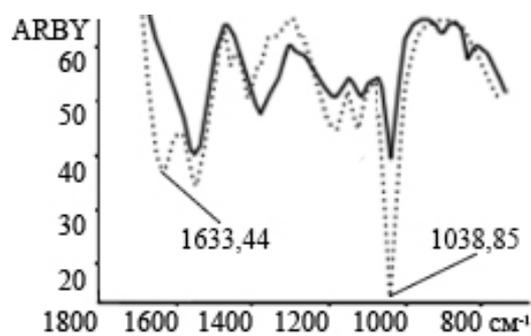


Рис. 1 - ИК-спектры ТЛС и ЛСМ

..... – 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).

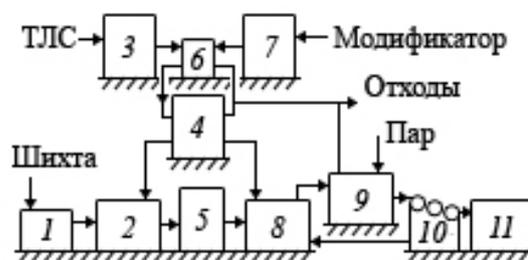


Рис. 2 - Технологическая схема производства металлобрикетов: 1 – емкость для подачи шихты; 2 – первый смеситель; 3 – емкость для хранения и подачи ТЛС; 4 – емкость для модификации; 5 – сушильный барабан; 6 – мерник; 7 – емкость для хранения и подачи КФС; 8 – второй смеситель; 9 – валковый пресс; 10 – 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.

Литература

1. Лигносульфонаты в литейной технологии / Булгакова А. И. (660025, г. Красноярск, ул. Вавилова, 66а) // Перспективные материалы, технологии, конструкции, экономика: Сборник научных трудов. Вып. 12. Материалы Всероссийской научно-технической конференции, Красноярск, июнь, 2006. - Красноярск, 2006. - С. 9. - Рус.
2. Свинороев Ю.А. Теоретические предпосылки разработки новых экологически чистых связующих на основе технических лигносульфонатов для фасонного литья в производстве деталей машин пищевой промышленности // Вестник Восточноукраинского национального университета имени Владимира Даля. 2005. № 11 (93). – с. 186-189.
3. Лигносульфонаты технические жидкостные и порошкообразные. Технические условия ТУ 2455-028-00279580-2004 (взамен ТУ 54-028-00279580-97)
4. Разработка модифицированных лигносульфонатов / Евстифеев Е. Н., Нестеров А. А. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. н. Прил. - 2006. - №4. - С. 48-53, 102. - Рус; рез. англ.
5. Лигнины. Под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвиг, Перев. с англ. Г. В. Оболенской, Г. С. Чиркина, В. П. Щеголена под ред. Проф., д-ра хим. Наук. В. М. Никитина, К. В. Сарканен, К. Х. Людвиг, Г. В. Хергерт и др. М., "Лесная промышленность", 1975. 632 с.
6. Научное творчество молодежи – лесному комплексу России, Химическая модификация лигносульфонатов, матер. X Всерос. науч.-техн. конф. – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т, 2014. – Ч. 2. – 403 с.

© **И. С. Журавлев** – магистрант, Уральский государственный лесотехнический университет, институт химической переработки растительного сырья и промышленной экологии, направление: целлюлозно-бумажная промышленность, strongxxxx@gmail.com; **А. В. Вураско** – д-р техн. наук, профессор, Уральский государственный лесотехнический университет, институт химической переработки растительного сырья и промышленной экологии, директор, vurasko2010@yandex.ru; **О. В. Стоянов** – зав. каф. технологии полимерных материалов, КНИТУ.

© **I. S. Zhuravlev** - master student of the Department technology of pulp and paper production and processing of polymers, Ural State Forestry University, zj@weburg.me; **A. V. Vurasko** - Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the department of technology of pulp and paper production and processing of polymers, Ural State Forestry University; **O. V. Stoyanov** - Professor, Doctor of technical Science, Head of Department "Technology of Plastics" at KNRTU, ov_stoyanov@mail.ru.