

**Выводы.** Проведенные исследования показывают, что глубокое обогащение углей приводит к улучшению свойств слабоспекающихся малометаморфизированных углей, а именно: значительно уменьшаются показатели серы и золы, изменяется петрографический состав углей, что дает возможность их использования не только в энергетике, но и в коксохимической промышленности, снижая себестоимость угольной шихты.

**Список литературы:** 1. Старовойт, А. Г. Проблемы и перспективы глобального и европейского рынка стали, кокса и угля [Текст] / В. И. Рудыка, Е. Т. Ковалев // Черная металлургия. – 2009. – № 7. – С. 35–39. 2. Воронина, Н. В. Мировой рынок нефти: тенденции развития и особенности ценообразования [Текст] / Н. В. Воронина // Практический маркетинг. – 2003. – №10. – С. 25–28. 3. Шевченко, Н. Шахт маты [Текст] / Н. Шевченко // Бизнес. – 2008. – №6. – С. 110–114. 4. Менделеев, Д. И. Сочинения [Текст] / Д. И. Менделеев. – Л.:М., 1949. – Т. 10, – 463 с. 5. Калабухов, М. Л. Эффективность обогащения углей в тяжелых гидроциклонах и другой обогатительной технике (Обзор) [Текст] / М. Л. Калабухов // Кокс и химия. – 2003. – № 4. – С. 10–16. 6. Гагарин, С. Г. Фракционирование углей по плотности для решения проблемы сырьевой базы коксования [Текст] / С. Г. Гагарин // Углекимический журнал. – 2010. – № 9. – С. 16–21. 7. Скляр, М. Г. Физико – химические основы спекания углей [Текст] / М. Г. Скляр. – М.: Металлургия, 1984. – 200 с. 8. Грязнов, Н. С. Основы теории коксования [Текст] / Н. С. Грязнов. – М.: Металлургия, 1976. – 311с. 9. Еремин, И. В. Марочный состав углей и их рациональное использование [Текст] / И. В. Еремин, Т. М. Бро-

невец. – М.: Недра. 1994. – 254 с. 10. Гагарин, С. Г. Теоретические основы использования фракций угля различной плотности для сжигания [Текст] / С. Г. Гагарин, А. М. Гюльмалиев // ХТТ. – 2009. – № 1. – С. 22–30. 11. Гюльмалиев, А. М. Структурно-химическое моделирование перехода углей в пластическое состояние [Текст] / А. М. Гюльмалиев, С. Г. Гагарин // ХТТ. – 2007. – №1. – С. 23–31. 12. Кабак, Т. А. Изучение свойств слабоспекающегося угля марки ДГ [Текст] / Т. А. Кабак // теория и практика металлургии. – 2013. – №3-4. – С. 15–17.

**Bibliography (transliterated):** 1. Starovojt, A., Rudyka, V., Kovalev, E. (2009). Problemy i perspektivy global'nogo i evropejskogo rynka stali, koka i uglja. Chernaja metallurgija, 7, 35–39. 2. Voronina, N. (2003). Mirovoj rynek nefti: tendencii razvitiya i osobennosti cenoobrazovaniya. Prakticheskij marketing, 10, 25–28. 3. Shevchenko, N. (2008). Shaht maty. Biznes, 6, 110–114. 4. Mendeleev, D. (1949). Sochineniya. Leningrad-Moscow, t.10, 463. 5. Kalabuhov, M. (2003). Jefferktivnost' obogashheniya uglej v tjazhelyh gidrociklonah i drugoj obogatitel'noj tehnikе (Obzor). Koks i himiya, 4, 16. 6. Gagarin, S. (2010). Frakcionirovanie uglej po plotnosti dlja resheniya problemy syr'evoj bazy koksovanija. Uglehimicheskij zhurnal, 9, 16–21. 7. Skljар, M. (1984). Fiziko – himicheskie osnovy spekanija uglej. Moscow: Metallurgija, 200. 8. Grijaznov, N. (1976). Osnovy teorii koksovanija. Moscow: Metallurgija, 311. 9. Eremин, I., Bronevec, T. (1994). Marochnyj sostav uglej i ih racional'noe ispol'zovanie. Moscow: Nedra, 254. 10. Gagarin, S., Gjul'maliev, A. (2009). Teoreticheskie osnovy ispol'zovanija frakcij uglja razlichnoj plotnosti dlja szhiganiya. ХТТ, 1, 22–30. 11. Gjul'maliev, A., Gagarin, S. (2007). Strukturno-himicheskoe modelirovanie perehoda uglej v plasticheskoe sostojanie. ХТТ, 1, 23–31. 12. Kabak, T. (2013). Izuchenie svojstv slabospekajushhegosja uglja marki DG. Teorija i praktika metallurgii, 3-4, 15–17.

Поступила (received) 20.12.2015

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Шакир Шван Мохаммед** – соискатель ученой степени кандидата технических наук, Национальная металлургическая академия Украины, Кафедра металлургического топлива и огнеупоров, пр. Гагарина 4, г. Днепропетровск, Украина, 49600, e-mail: [eng\\_shwans@yahoo.com](mailto:eng_shwans@yahoo.com).

**Shakir Shwan Mohammed** – applicant for degree of Candidate of technical science, National Metallurgical Academy of Ukraine, The department of metallurgical fuel and refractories, Gagarina 4, Dnepropetrovsk, Ukraine, 49600; e-mail: [eng\\_shwans@yahoo.com](mailto:eng_shwans@yahoo.com).

УДК 621.74

**А. А. КОСТИКОВ, А. М. ДОВГАЛЬ, А. А. КУЗНЕЦОВ, С. Л. ЗАГРЕБЕЛЬНИЙ**

## ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ ВЫБИВАЕМОСТИ ЖИДКОСТЕКольНЫХ СМЕСЕЙ

В данной работе описаны результаты исследований по влиянию природы слоистых соединений графита на выбиваемость жидкостекольных формовочных и стержневых смесей. Для исследований были использованы слоистые соединения графита двух типов: первый содержал в качестве интеркалантов галогениды переходных металлов, а второй - соединения донорно-акцепторного типа. Полученные результаты показали, что слоистые соединения графита первого типа вследствие низкого значения коэффициента термического расширения малоэффективны для использования в качестве модификаторов, повышающих выбиваемость жидкостекольных смесей.

**Ключевые слова:** слоистые соединения графита, выбиваемость, интеркаланты, жидкостекольные смеси.

**Введение.** В производстве стальных и чугунных отливок широко применяются жидкостекольные формовочные смеси. Применение этих смесей имеет ряд преимуществ: возможность упрочнения форм и стержней без теплового воздействия, простота получения и низкая себестоимость. Однако, наряду с вышеперечисленными преимуществами существует серьезный недостаток для широкого применения этих смесей, а именно очень высокая прочность формовочных и стержневых смесей при стальном и чугунном литье. С целью улучшения выбиваемости жидкостекольной смеси были предложены в качестве

разупрочняющих модификаторов этих смесей слоистые соединения графита (в дальнейшем ССГ) различного типа. Проведенные исследования подтвердили высокую эффективность разупрочняющих модификаторов на основе ССГ донорно-акцепторного типа.

**Анализ литературных данных.** Улучшение выбиваемости жидкостекольных смесей продолжает оставаться актуальной проблемой. Обычно полагают, что большой эффект может дать снижение содержания жидкого стекла в смеси до 3–3,5 мас.ч.[1]. При этом должно быть обеспечено сохранение высокой прочности смеси за счет введения модифицирующих

© А. А. Костиков, А. М. Довгаль, А. А. Кузнецов, С. Л. Загребельний. 2015

добавок или подбора состава самой связующей композиции. По мнению авторов [2], реализация такого направления привела к противоречию, заключающемуся в том, что затрудненная выбиваемость, обусловленная в первую очередь высокой остаточной прочностью смеси после нагрева до 800-900<sup>0</sup>С, зависит не только от содержания жидкого стекла, но и от исходной прочности смеси. Поэтому выбор модификатора должен сводиться к поиску таких материалов, которые помимо упрочняющего действия в холодном состоянии обладали бы дополнительным свойством разупрочнять спекшуюся массу.

Основной причиной затрудненной выбиваемости жидкостекольных смесей, как считают авторы [3], является расплавление силиката натрия под действием высоких температур при заливке металла. Образовавшаяся силикатная жидкость смачивает зерна песка и, затвердевая при остывании отливки, прочно цементирует их в трудноразбиваемый агрегат (спекшуюся массу). Чем больше жидкого стекла в смеси, тем больше образуется силикатной жидкости и тем хуже выбиваемость. Радикальное средство улучшения выбиваемости - снижение содержания жидкого стекла в смесях до 2-4 % - труднодостижимо на практике, вследствие уменьшения их исходной прочности. Использование глинистых песков снижает ее еще больше, поэтому для получения требуемых прочностных характеристик содержание жидкого стекла в смеси нередко даже увеличивают до 8-10 % в исходном состоянии.

По сложившимся представлениям механизм действия добавок, облегчающих выбиваемость жидкостекольных смесей, сводится либо к выделению газов при деструкции органических веществ, разрыхляющих силикатную прослойку между зернами связующего (кварцевого песка), либо к повышению температуры плавления продуктов взаимодействия жидкого стекла с компонентами формовочных и стержневых смесей. Облегчить выбиваемость можно также используя добавки, повышающие связующие свойства жидкого стекла. Последний путь наиболее перспективен так как сокращение содержания жидкого стекла в смеси, например, вдвое, полностью решило бы проблему выбиваемости. Такими добавками могут являться вещества с ненасыщенными валентными связями, в частности, испытанный сульфит натрия, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, водный раствор которого имеет щелочную реакцию. Жидкое стекло нагревали до 85-90<sup>0</sup>С и перемешивали с сульфитом натрия с целью улучшения его растворимости. Для изготовления смесей используют охлажденное модифицированное жидкое стекло.

Аналогично действию вышеуказанной добавки - сульфита натрия может иметь добавка, предлагаемая авторами [4]. С целью улучшения выбиваемости жидкостекольной смеси, повышения живучести ее и упрощения технологического процесса, они рекомендуют применять водный сульфат железа - отход производства титановых белил при следующих соотношениях ингредиентов, масс. % : жидкое стекло - 5,0-6,0; водный сульфат железа - 4-7; вода - 3-5; едкий натрий - 1,0-1,5; огнеупорный наполнитель - остальное.

Водный сульфат железа вводится в смесь как разупрочняющая добавка, улучшающая выбиваемость,

в виде отходов производства титановых белил. Эти отходы представляют собой мелкокристаллический порошок салатного цвета, который состоит в основном, из водного сульфата железа - FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (не менее 96 %). Разупрочняющее действие добавки - сульфата железа - начинает проявляться уже после сушки образцов при 150-250<sup>0</sup>С. Это объясняется тем, что в результате обезвоживания сульфата железа удаляется кристаллизационная вода, что ведет к разрушению связей между зернами и тем самым вызывает разупрочнение смеси. При 650-750<sup>0</sup>С начинает разлагаться сульфат железа с образованием Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и выделением SO<sub>3</sub>, который проходит через смесь и разрывает пленку связующего, при этом связь между зернами наполнителя нарушается и смесь еще в большей степени разупрочняется. Поскольку действие разупрочняющей добавки эффективно в широком интервале температур, предлагаемая смесь может быть использована для изготовления форм и стержней при производстве литья из черных и цветных металлов.

Для облегчения выбиваемости стержней из жидкостекольных смесей авторы [5] рекомендуют вводить в качестве добавок каолин фосфоритную муку и отходы асбоцементного производства. Назначение этих добавок - образовывать в смеси тугоплавкие многокомпонентные соединения с жидким стеклом, которые плавятся в этом случае при температурах, значительно превышающих второй максимум кривой работы выбивки. Стержни, изготовленные из смеси с вышеуказанными добавками, прогреваются до температуры, при которой продукты взаимодействия жидкого стекла с модификаторами не плавятся, и поэтому при последующем охлаждении не образуют сплошной монолит, а значение работы выбивки смесей без добавок и с добавками составляет соответственно 130-140 и 35-40 Дж.

Каолин, фосфоритная мука и отходы асбоцементного производства сдвигают второй максимум кривой работы выбивки в область более высоких температур. Каолин, кроме того, претерпевает еще и фазовые превращения при нагреве и охлаждении, сопровождающиеся значительными изменениями удельного объема твердой фазы и возникновением напряжений, которые приводят к разрушению пленки геля кремневой кислоты. Поэтому из перечисленных добавок следует предпочесть каолин, так как он не только улучшает выбиваемость смеси, но и придает формовочной и стержневой смеси соответствующую прочность при температуре формовки смеси. Благодаря этому при использовании каолина в количестве 3-5 % появляется возможность уменьшить количество жидкого стекла, вводимого в смесь, что также улучшает выбиваемость.

К добавкам, вступающим в химическую реакцию с силикатами натрия и образующими тугоплавкие соединения, относится окись цинка (ZnO). В этой связи авторы [6] с целью улучшения выбиваемости и снижения газотворности жидкостекольной смеси предлагают вводить в ее состав цинкосодеждающий шлам.

Авторы отмечают, что пленка жидкого стекла в процессе ее нагрева смеси в широком температурном интервале постоянно подвергается силовому воздействию выделяющихся из шлама газов, что обуслав-

ливаєт хорошу вибиваемість жидкостекольної суміші. При дальнішому рості температури образована окис цинка (ZnO) вступає в хімічну реакцію з силікатами натрія, образує тугоплавкіє сполучення, що знижує загальне кількість жидкого скла в суміші і відповідно міцність її плівки.

Більшою інтересом в нинішній час представляють вуглеродсодержащіє добувки, які вигорають при високих температурах і вдувають силікатні плівки. В цьому сенсі заслуговує уваги жидкостекольна суміш для виготовлення литейних форм і стержней, содержащая шунгіт. Добувка шунгіта, содержащего значительное количество углерода (5-50%), вигорающего при температурах заливки форм жидким металлом, способствует улучшению выбиваемости жидкостекольных форм и стержней.

Однако этот материал является эффективным только до температуры нагрева смеси 60-80<sup>0</sup>С, т.е. в условиях получения чугунных отливок. При более высоких температурах шунгіт не является столь эффективным материалом.

В развитии жидкостекольных смесей с шунгітом авторы [6] предложили применять в качестве углеродсодержащей добувки шунгітосодержащий сланец с целью улучшения выбиваемости форм и стержней преимущественно из стальных отливок. Для достижения поставленной цели смесь для изготовления литейных форм и стержней содержит в качестве технологической добувки шунгітосодержащий сланец при следующем соотношении ингредиентов, мас., %: жидкое стекло 4,6-6,0, феррохромовый шлак 3,0-5,0, шунгітосодержащий сланец 0,5-7,5, огнеупорный наполнитель - остальное.

Отличительной особенностью предлагаемой смеси является улучшенная выбиваемость форм и стержней из стальных отливок. Объясняется это введением в состав смеси добувки шунгітосодержащего сланца, который содержит в своем составе до 3-3,5% шунгітового вещества, 10-30% кварца, 35-45% плагиоклаза и 35-55% хлорида.

Для облегчения выбиваемости жидкостекольных смесей возможно применение в составе смесей комбинированных добувок органического и неорганического происхождения. С целью улучшения выбиваемости смеси из отливок и снижения ее прилипаемости к оснастке авторы [7] предлагают вводить в смесь металлургическую пыль и оплаченную сульфитно-дрожжевую бражку в количестве 2,0-4,0% и 1,8-2,2% соответственно. В качестве металлургической пыли используется отход металлургического производства, представляющий собой тонко-дисперсный порошок коричневого цвета, который собирается на фильтрах мокрой и сухой очистки потока технологических газов, отходящих от металлургических печей (электродуговых, мартеновских и т.п.) и вывозится на промышленные свалки.

При введении в смесь металлургической пыли за счет окислов железа, марганца, магния, кальция уменьшается внутренняя энергия жидкого стекла, что вызывает понижение энергии на поверхности раздела огнеупорного наполнителя - жидкого стекла, а это приводит к улучшению выбиваемости и уменьшению прилипаемости смеси к оснастке.

Анализ легковыбигаемых жидкостекольных смесей, представленных в литературном обзоре, позволяет сделать следующие выводы:

- нет однозначных рекомендаций и готовых рецептов легко-выбигаемых жидкостекольных смесей, которые можно было бы рекомендовать для внедрения с целью получения качественных стальных и чугунных отливок.

- для значительного облегчения выбиваемости жидкостекольных смесей, применяемых при изготовлении стальных и чугунных отливок считать самыми эффективными добувками углеродсодержащие, которые при нагреве до высоких температур образуют большое количество газообразных продуктов, например, каолин.

**Цель и задачи исследования.** Проведенные исследования ставили целью разработать относительно дешевые и эффективные модификаторы формовочных и стержневых жидкостекольных смесей, обладающих относительно низкой (примерно на порядок) работой выбиваемости по сравнению с известными жидкостекольными смесями.

Для достижения данной цели решались задачи разработки модификаторов на основе слоистых соединений графита донорно-акцепторного типа, решающих поставленную проблему и определения оптимальной рецептуры модифицированных формовочных и стержневых смесей, обладающих низкой работой процесса выбиваемости.

**Материалы и методы исследования.** Для синтеза исследуемых модификаторов были применены разработанные нами оригинальные методики синтеза слоистых соединений графита донорно-акцепторного типа, состоящие в трехступенчатой обработке мелкодисперсного графита соединениями, обладающими сильными окислительными свойствами, например CrO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.) с последующей обработкой полученной смеси различными соединениями, которые выполняют роль интеркалантов, внедряющихся в межплоскостное пространство графита. В качестве таких соединений использовались аммиак NH<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>.

Технологические характеристики модифицированных формовочных и стержневых смесей определялись путем испытаний согласно ГОСТ 23409.0-78.

**Результаты исследований.** Все добувки, применяемые до этого времени, решали вопрос выбиваемости двумя путями:

- органические добувки, находясь в высокодисперсном состоянии или в состоянии истинного раствора, равномерно распределялись в объеме жидкостекольной пленки и, быстро выгорая при нагревании стержня, приводили к образованию микротрещин, чем и обуславливали снижение остаточной прочности смеси;

- неорганические добувки, вступаая в химическое взаимодействие с жидким стеклом, повышали температуру плавления продуктов взаимодействия жидкого стекла с компонентами формовочных и стержневых смесей, а следовательно, и их вязкость.

Условия же выбиваемости смесей в наибольшей степени определяются величиной второго максимума прочности смеси, образование которого связано с "за-

лечиванием” жидким расплавом ранее появившихся трещин. В наших исследованиях решение вопроса выбиваемости жидкостекольной смеси решается совсем другим путем. Для решения поставленной задачи мы применяли ССГ. Применение ССГ для решения данной проблемы впервые было проведено нами.

Разупрочняющее действие ССГ состоит в том, что обработанный специальными добавками обычный кристаллический графит при нагревании до 800-1200°C увеличивается в объеме в 30-100 раз и не дает возможности спекаться жидкому расплаву на стадии второго максимума прочности жидкостекольной смеси.

Нами были исследованы различные модификаторы на основе ССГ. При исследовании были использованы ССГ донорно-акцепторного типа, ССГ, содержащие в качестве интеркалантов переходные металлы и ССГ, содержащие в качестве интеркалантов щелочные металлы [8].

Как показали проведенные нами исследования, ССГ, содержащие в качестве интеркалантов галогениды переходных металлов, малоэффективны в качестве модификаторов, повышающих выбиваемость жидкостекольных смесей вследствие низкого значения коэффициента термического расширения ССГ данного типа. ССГ, содержащие в качестве интеркалантов щелочные металлы, также оказались малоэффективными вследствие довольно низкой термостойкости ССГ данного типа. Наиболее высокие результаты по повышению выбиваемости жидкостекольных формовочных смесей показали ССГ донорно-акцепторного типа, поэтому все дальнейшие исследования производились с ССГ данного типа.

Для выбора оптимальной рецептуры жидкостекольной смеси с ССГ были исследованы физико-механические и технологические свойства смеси в зависимости от изменения её влажности, количества применяемого ССГ, модуля жидкого стекла, времени выдержки смеси после ее изготовления.

Сушка образцов производилась продувкой CO<sub>2</sub> (углекислым газом). Для сравнения были изготовлены и испытаны образцы из обычной жидкостекольной смеси без ССГ.

Результаты изучения влияния изменения влажности смеси на прочность образцов приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Влияние влажности смеси на прочность и осыпаемость образцов

Влажность смеси, %	Прочность при сжатии, МПа	Осыпаемость, %
3	1,103	0,57
3,3	1,108	0,52
3,7	1,127	0,45
4,2	1,147	0,38

Анализ табл. 1 показывает, что прочность смеси в исходном состоянии с изменением ее влажности почти не изменяется.

В табл. 1 также приведены результаты изучения влияния изменения влажности смеси на осыпаемость образцов.

Из табл.1 видно, что осыпаемость образцов с увеличением влажности уменьшается.

Результаты изменения времени выдержки смеси на прочность образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Влияние времени выдержки смеси на прочность и осыпаемость образцов

Время выдержки смеси, ч	Прочность при сжатии, МПа	Осыпаемость, %
Сразу	1,422	0,1
1	1,294	0,15
2	1,186	0,22
3	1,088	0,27
4	0,99	0,33
5	0,882	0,39
6	0,765	0,45

Анализ табл. 2 показывает, что прочность образцов с увеличением времени выдержки смеси уменьшается.

В табл. 2 также приведены результаты влияния времени выдержки смеси на осыпаемость образцов.

Из табл. 2 видно, что осыпаемость образцов с увеличением времени выдержки смеси увеличивается, но не значительно.

Результаты влияния количества вводимого ССГ в смесь на прочность образцов приведены в табл. 3.

Таблица 3 –Зависимость прочности и осыпаемости смеси от количества вводимого в смесь ССГ

Количество вводимого в смесь ССГ, %	Прочность при сжатии, МПа	Осыпаемость, %
0	1,402	0,1
0,5	1,323	0,15
1,0	1,235	0,23
1,5	1,167	0,34
2,0	1,088	0,50
2,5	1,029	0,61

Анализ табл. 3 показывает, что прочность образцов с увеличением количества вводимого в смесь ССГ уменьшается, но не значительно.

В табл. 3 также приведены результаты влияния количества вводимого ССГ в смесь на осыпаемость образцов.

Из табл. 3 видно, что осыпаемость образцов с увеличением количества вводимого в смесь ССГ увеличивается.

Была определена также остаточная прочность образцов, прокаленных при температуре 900°C с выдержкой образцов в печи 0,5ч.

Результаты сведены в табл. 4.

Таблица 4 – Зависимость прочности на сжатие от количества, применяемого ССГ

Количество применяемого ССГ, %	Прочность на сжатие образцов после прокаливании, кгс/см <sup>2</sup>
0	50
1	2,5
2	0,6
2,5	рассыпались

При изучении выбиваемости стержней из отливок в зависимости от количества вводимого ССГ были отлиты технологические пробы из стали с толщиной стенки пробы 20-35 мм.

Выбиваемость стержней из отливок оценивалась количеством ударов на копре до полной пробивки стержня тупым наконечником.

Результаты исследований сведены в табл. 5.

Таблица 5 – Зависимость количества ударов до полной пробивки образца от количества вводимого ССГ

Количество вводимого ССГ в смесь, %	Количество ударов на копре до полной пробивки образца
0	850-1200
1	141-314
2	50-72
3	5-25
4	Смесь высыпалась

Таким образом, оптимальным количеством вводимого ССГ в смесь для обеспечения выбиваемости жидкостекольной смеси является 2-2,5%, при условии получения удовлетворительных физико-механических и технологических свойств смеси.

На основании проведенных исследований [9,10] оптимальной рецептурой смеси необходимо считать, в %: Песок кварцевый - 95,5 - 97; Раствор гидроксида натрия - 1 - 2; Жидкое стекло - 5 - 7; ССГ - 2 - 2,5

**Обсуждение результатов.** Предлагаемые модификаторы для улучшения выбиваемости жидкостекольных смесей являются более эффективными, чем предлагаемые другими авторами. Эффективность проявляется в том, что необходимое количество вводимого модификатора значительно меньше, чем в других предлагаемых смесях.

Как следует из табл. 4, введение 1 % ССГ уменьшает остаточную прочность образцов стержневой и формовочной жидкостекольной смесей с 4,9 до 0,245 МПа, в то время как для незначительного уменьшения остаточной прочности жидкостекольной смеси авторами [3] предлагалось вводить модификатор сульфат железа в количестве 4-7 %. В предложенной нами формовочной смеси введение 2,5 % ССГ уменьшает остаточную прочность смеси практически до нуля, что свидетельствует о высокой разработанных нами добавок.

Достоинством разработанных нами модификаторов на основе ССГ является то, что они начинают резко понижать остаточную прочность жидкостекольных формовочных и стержневых смесей при прогреве последних до температуры 800-900°C, в то время как при более низких температурах остаточная прочность модифицируемых жидкостекольных смесей изменяется незначительно (табл. 2. 3).

Разработанные нами модификаторы могут быть широко использованы при литье крупных стальных и чугунных отливок с использованием жидкостекольных стержневых и формовочных смесей. Их применение позволит значительно уменьшить затраты на выбиваемость этих смесей. При литье отливок небольшой массы их применение имеет меньшую эффективность, т.к. в этом случае проблема выбивки решается другими методами.

Как показали проведенные нами исследования, не все ССГ могут использоваться для модификации жидкостекольных смесей. Так, например, соединения с очень низким коэффициентом термического расши-

рения продуктов ССГ (к которым можно отнести ССГ с интеркалантами в виде галогенидов переходных и щелочных металлов) при термическом ударе малоэффективны для этой цели. Наши исследования показали, что эффективность разработанных на основе ССГ модификаторов тем выше, чем выше их коэффициент термического расширения. Высоким коэффициентом термического расширения обладают ССГ, имеющие в качестве интеркаланта соединения донорно-акцепторного типа [8].

**Выводы.** Применение разработанных нами модификаторов позволило получить модифицированные формовочные и стержневые смеси с относительно высокой прочностью на сжатие при низких температурах (температуре формовки стержней и форм) и уменьшить прочность на сжатие после заливки металла в применяемые формы на основе жидкостекольных смесей в 20-30 раз по сравнению со стандартными жидкостекольными смесями.

**Список литературы:** 1. Дорошенко, С. П. Формовочные материалы и смеси [Текст] / С. П. Дорошенко, В. П. Авдокушин, К. Русин, И. Мацашек. – К.: Выща шк., 1990; Прага: СНТЛ, 1990. – 415 с. 2. Жуковский, С. С. Упрочнение и выбиваемость жидкостекольных смесей. [Текст] / С. С. Жуковский, А. А. Иванов / Литейное производство. – 1981. – № 1 – С. 9–11. 3. Васин, Ю. П. Жидкостекольные формовочные смеси с улучшенными свойствами. [Текст] / Ю. П. Васин, М. М. Бортников / Литейное производство. – 1986. – № 4 – С. 1–12. 4. Марковский, Е. А. А. с. 1069922 СССР, МКИ В 22 С 1/02. Смесь для изготовления литейных форм и стержней. [Текст] / Е. А. Марковский, В. П. Гаврилюк и др. (СССР). – № 3472689 / 22–02; заявл. 21.07.82; опубл. 30.04.84; Бюл. № 4. – 2 с. 5. Богуславский, А. М. Улучшение выбиваемости жидкостекольных смесей. [Текст] / А. М. Богуславский, И. О. Середя, А. В. Косин / Литейное производство. – 1986. – № 3 – С. 19–20. 6. Бельский, Е. И. А. с. 1227309 СССР, МКИ В 22 С 1/02. Состав смеси для изготовления литейных форм и стержней. [Текст] / Е. И. Бельский, В. С. Комаров и др. (СССР). – № 3847025 / 22–02; заявл. 21.11.84; опубл. 30.04.86; Бюл. № 16. – 4 с. 7. Осипова, Н. А. А. с. 1311835 СССР, МКИ В 22 С 1/02. Смесь для изготовления литейных форм и стержней. [Текст] / Н. А. Осипова, Н. А. Кидалов и др. (СССР). – № 3916657 / 31–02; заявл. 19.06.85; опубл. 23.05.87; Бюл. № 19. – 4 с. 8. Довгаль, А. Н. Слоистые соединения графита. [Текст] / А. Н. Довгаль, А. А. Костилов, А. А. Кузнецов, В. Н. Черномаз / Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – Т. 6, № 5 (60). – С. 32–39. 9. Костилов, О. А. Пат. 61744 Украина, МПК В22С 1/00. Суміш для ливарних форм та стрижнів [Текст] / О. А. Костилов, А. А. Кузнецов; заявник та власник Донбаська державна машинобудівна академія. – № u201100642; заявл. 20.01.11; опубл. 25.07.11, Бюл. № 14 (2011). – 3 с. 10. Довгаль, А. М. Пат. 81048 Украина, МПК В22С 1/00. Суміш для ливарних форм та стрижнів [Текст] / А. М. Довгаль, О. А. Костилов, А. А. Кузнецов, В. М. Черномаз; заявник та власник Донбаська державна машинобудівна академія. – № u201211384; заявл. 02.10.12; опубл. 25.06.13, Бюл. № 12 (2013). – 1 с.

**Bibliography (transliterated):** 1. Doroshenko, S., Avdokushyn, V., Rusyn, K., Matsashek, Y. (1990). Formovochnye materialy i smesy. K.: Vishcha shk.; Praha: SNTL, 415. 2. Zhukovskiy, S., Yvanov, A. (1981). Uprochnenye y vybivayemost zhydkostekolnykh smesey. Lyteinoe proyzvodstvo, 1, 9–11. 3. Vasyn, Yu., Bortnykov, M. (1986). Zhydkostekolnye formovochnye smesy s uluchshennimy svoystvamy. Lyteinoe proyzvodstvo, 4, 1 – 12. 4. Markovskiy, E. et al. A. s. 1069922 USSR, MPK B 22 C 1/02. Smes dlia yzgotovleniya lyteynikh form y stержней. Institut problem litia AN USSR (1984). № 3472689 / 22–02; declared 21.07.82; published 30.04.84, № 4, 2. 5. Bohuslavskiy, A., Sereda, Y., Kosyn, A. (1986). Uluchshenye vybivayemosty zhydkostekolnykh smesey. Lyteinoe proyzvodstvo, 3, 19–20. 6. Belskiy, E. et al. (1986). A. s. 1227309 USSR, MPK B 22 C 1/02. Sostav smesy dlia yzgotovleniya lyteynikh form y stержней. Belorusskiy ordena Trudovogo Krasnogo Znameniy polytekhnikheskiy institut i Institut obchey neorganicheskoy khymyy AN BSSR. № 3847025 / 22–02; declared 21.11.84; published 30.04.86, № 16, 4. 7. Osypova, N. et al. (1987). A.

s. 1311835 USSR, MKP B 22 C 1/02. Smes dlia yzgotovleniya lyteinikh form y sterzhnei. № 3916657 / 31–02; declared 19.06.85; published 23.05.87, № 19, 4. **8.** *Dovgal, A. N., Kostikov, A. A., Kuznetsov, A. A. Chernomaz, V. N.* (2012). Sloistiye soedineniya graphita. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 6/5(60), 32–39. **9.** *Kostikov, A., Kuznetsov, A.* (2011). Patent 61744 Ukraina, MPK B22C 1/00. Sumish dlia lyvarnykh form ta stryzhniv. Donbas'ka derzhavna mashinobudivna akademija.

nobudivna akademija № u201100642; declared 20.01.11; published 25.07.11, № 14, 3. **10.** *Dovgal, A., Kostikov, A., Kuznetsov, A.* (2013). Patent 81048 Ukraina, MPK B22C 1/00. Sumish dlia lyvarnykh form ta stryzhniv. Donbas'ka derzhavna mashinobudivna akademija. № u201211384; declared 02.10.12; published 25.06.13, № 12, 1.

Поступила (received) 22.12.2015

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Костиков Александр Анатольевич** – кандидат физико-математических наук, доцент, Донбасская государственная машиностроительная академия; кафедра информатики и инженерной графики, ул. Шкадинова, 72, г. Краматорск, Донецкая обл., 84313; e-mail: [al\\_kost\\_63@mail.ru](mailto:al_kost_63@mail.ru).

**Довгаль Анна Николаевна** – студентка, Донбасская государственная машиностроительная академия; кафедра информатики и инженерной графики, ул. Шкадинова, 72, г. Краматорск, Донецкая обл., 84313.

**Кузнецов Андрей Андреевич** – кандидат химических наук, доцент, бул. Краматорский, 19, кв.306, г. Краматорск, Донецкая обл., 84331.

**Загребельный Сергей Леонидович** – кандидат физико-математических наук, доцент, заведующий кафедрой, Донбасская государственная машиностроительная академия, кафедра информатики и инженерной графики, ул. Шкадинова, 72, г. Краматорск, Донецкая обл., 84313; e-mail: [pm@dgma.donetsk.ua](mailto:pm@dgma.donetsk.ua).

УДК 66.091.3

**А. ДЖ. Т. АЛ-ХАДДАД, Е. В. КИСЕЛЁВА-ЛОГИНОВА, Е. В. ПОПОВ**

#### МАЛЛЕИНИЗАЦИЯ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

Рассмотрена маллеинизация непредельных жирных кислот на примере олеиновой кислоты в условиях отличных от промышленных с целью снижения энергозатрат и получения более чистого продукта. Предположен механизм взаимодействия олеиновой кислоты с малеиновым ангидридом в среде неполярных апротонных растворителей через образование изополярного шестицентрового промежуточного состояния. Показаны все возможные продукты маллеинизации и их практическое применение. Определены оптимальные параметры технологии маллеинизации олеиновой кислоты. Рекомендована сфера применения продуктов взаимодействия малеинового ангидрида с олеиновой кислотой в промышленности.

**Ключевые слова:** маллеинизация, олеиновая кислота, малеиновый ангидрид, аддукт, апротонный органический растворитель, катализатор.

**Введение.** Для конкурентоспособности на мировом рынке современным производствам необходимо обладать несколькими основными качествами: производить экологически чистую продукцию и иметь совершенные новейшие технологии производства. Экологичность продукции обеспечивает, прежде всего, природа материалов и сырья, которые используются для его получения. А вопрос усовершенствования технологий остается актуальным в любое время.

Широкое применение обрели в наше время поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые сопровождают человека, как в его повседневной жизни, так и в технической сфере. Экологически чистыми, обладающими биоразлагаемостью, считаются ПАВ на основе продуктов растительного и животного сырья. Более того, такое сырье возобновляемое и удобно в применении. Интересным классом «органических» ПАВ являются производные жиров, масел и жирных кислот. Как правило, это продукты маллеинизации растительных масел или ненасыщенных жирных кислот с несопряженными кратными связями. Разветвленная структура молекулы и наличие карбоксильных групп в сочетании с углеводородной цепью обуславливают достаточную неионогенность молекулы, и, как результат, позволяет применять такие ПАВ в неполярных средах.

Именно технология получения ПАВ на основе малеинового ангидрида (МА) и олеиновой кислоты

(ОК), как ненасыщенной жирной, стала предметом наших исследований.

**Анализ литературных данных и постановка проблемы.** Поверхностно-активные вещества производные аддуктов малеинового ангидрида и олеиновой кислоты получают путём маллеинизации последней в плаве при 200–220 °С в течении 3–5 часов [1–3] с последующей обработкой их многоатомным спиртом [1]. Тем самым достигается неионогенность молекулы, что позволяет использовать такие вещества как, например, эмульгаторы второго рода.

Снизить температуру маллеинизации ненасыщенных жирных кислот и масел удалось авторам [4] до 150 °С за счет применения катализаторов – соединений бора. Авторам удалось получить продукт выходом 86–96 %, который они определяли по количеству не прореагировавшего малеинового ангидрида. Соединения бора в промышленности используются как катализаторы окисления углеводородов, что может сказаться на качестве конечного продукта маллеинизации. Определение выхода аддуктов МА и жирных ненасыщенных кислот по степени конверсии МА не совсем корректный метод, так как он может расхо доваться на образование также и побочных продуктов. Потому высокий выход в данном случае можно считать недействительным.

© А. Дж. Т. Ал-Хаддад, Е. В. Киселёва-Логина, Е. В. Попов. 2015