

Винахід відноситься до області ливарного виробництва, зокрема до складів сумішей на рідкослових сполученнях для виготовлення ливарних форм і стержнів.

Відома суміш (1), що містить у складі для поліпшення вибиття органомінеральну добавку-сланець, який добре сполучається з рідким скло, не знижує тривкісних властивостей суміші і може використовуватися в усіх видах рідкослових сумішей, включаючи рідкоплинності, не знижуючи їхньої плинності.

Проте дані суміші не одержали широкого поширення в ливарному виробництві через необхідність помелу грудкового сланцю перед використанням до часток із розміром не більш 1мм., що потребує додаткових капітальних витрат, енергоємного розмельного обладнання.

Найбільш близькою до пропонованої є рідкосклова суміш (2), що містить мас.ч. вогнетривкий наповнювач 100, рідке скло 3,5-7,0, у якості органо-мінеральної добавки-шлам збагачення сланцю (ШЗС) 1,0-2,0 (у перерахунку на суху речовину). Висока дисперсність ШЗС, гарна сумісність із рідким скло, визначає мінімальні витрати по його підготовці до використання і більш низьку залишкову тривкість суміші при вибитті з виливків, особливо з чавуна в порівнянні з вищезгаданим аналогом.

Проте у важких теплових умовах роботи суміші при прогріванні 1000°C, що спостерігається в теплових вузлах і при одержанні товстостінних виливків із чавуна і сталі, зниження залишкової тривкості суміші незначне, а вибиття її ускладнене.

Доступність, невисока ціна, крупнотонажність виробництва продукту сприяла поширенню і використанню різноманітних видів рідкослових сумішей із ШЗС у ливарному виробництві багатьох підприємств.

Проте з 90-х років ШЗС став імпортом продуктом, що призвело до різкого зростання його ціни й організаційних труднощів щодо доставки.

В результаті використання ефективних технологій, які різко скорочують енерготрудовитрати щодо вибітки та очистки лиття, припинено, використання ШЗС.

Задача винаходу - збільшення швидкості формування сполучних тугоплавких структур при високотемпературному нагріванні суміші, температури теплового ствердіння, зменшення змочуваності рідким металом.

Технічний результат - зниження залишкової тривкості у важких теплових умовах роботи суміші, підвищення теплової витривалості і та тривкості при твердінні і сушінні нагріванням, а також протипригарних властивостей суміші.

Це досягається тим, що рідкосклова суміш для ливарних стержнів і форм, що містить вогнетривкий наповнювач, рідке скло й органомінеральну добавку, у якості добавки містить продукт збагачення вугілля (ПЗВ) при таких співвідношеннях компонентів, мас. %:

Рідке скло	3,5-7,0
Продукт збагачення вугілля (у перерахунку на суху речовину)	1,5-3,0
Вогнетривкий наповнювач на основі діоксиду кремнію При цьому ПЗВ містить, мас. %:	інше;
Вуглець Сума оксидів металів	8,7-25,7
$Al_2O_3 + Fe_2O_3 + CaO + MgO$	21,0-35,3
У тому числі оксиду алюмінію Оксид; кремнію	11,2-30,0 інше ,

У якості домішок можуть бути присутніми сполуки лужних металів і сірки до 2%.

Склад суміші і вибір у якості вітчизняної добавки ПЗВ здійснений виходячи з таких розумів .

ПЗВ являє собою глинисті (аргіліти, алевроліти) та сланцеві породи (глинисті сланці), що містять пальну органічну частину вугілля.

Порівняльний аналіз речовинного складу ШЗС і ПЗВ таб.1,2 показує, що обидва матеріали - органомінеральні, із майже рівнозначною місткістю палих органічних і мінеральних речовин.

У ШЗС, як і в сланці, органічна речовина подана керованом, елементний склад таб.3, що свідчить про характерне дуже високе атомне співвідношення Н:С (у 2-3 рази більшому, ніж у кам'яному вугіллі).Підвищена місткість водню зумовлює значний вихід смоли при термічному розкладанні, що відбувається при більш низьких початкових температурах 150-180°C. При нагріванні заявленої та відомої сумішей продукти деструкції, що виділяються, органічної складової ШЗС і ПЗВ розукріплюють плівки рідкосклового сполучного.

Мінеральна частина ШЗС Прибалтійського басейну карбонатна і подана до 48% кальцитом, до 20% гідроксидом, до 10% каоліном, до 4% доломитом, до 1% сульфідом заліза і кварцу і до 5% магнетитом.

Мінеральна частина ПЗВ алюмосилікатна.

Хімічний склад ШЗС та ПЗВ поданий у таб.1,2.

З порівняних даних іспитів фізико-механічних властивостей заявленої суміші в зіставленні з відомою (прототип) бачимо, що рідкосклова суміш запропонованого складу, що містить добавку ПЗВ, відрізняється від відомої більш високими тривкісними властивостями при тепловому сушінні, меншою залишковою тривкістю при високотемпературному прогріві суміші, підвищеними протипригарними властивостями.

Дані відмінні риси відомої і заявленої сумішей обумовлені різницею в складі мінералогічної й органічної складової органомінеральних добавок, що входять до складу суміші є істотними відмінностями заявленої від відомої сумішей.

Так більш висока міцність після теплового сушіння при 300°C пояснюється початком термічної деструкції (руйнації) органічної речовини ПЗВ (наприклад, вугілля) при більш високій температурі 260-380°C (у залежності від марки вугілля: масні-260, пісні-320, антрацит-380°C у той час як в органічній речовині сланців і ШЗС (керогена) деструкція починається в інтервалі 150-180°C (сапропелевих -170-180°C, сапропелево-гумусових - 150-160°C). Інтенсифікуючи теплове, твердіння або сушіння стержнів і форм із відомої суміші підвищенням температури до 300°C, газоподібні продукти деструкції ШЗС знеміцнюють плівки сполучного і суміш, що знижує її тривкість, збільшує обсипальність (таб.5, склад 6,7) стержнів і форм, і можливість браку

випливає від забруднення. У зв'язку з чим відома суміш потребує "м'яких" режимів теплового твердіння і сушіння (150-200°C).

Заявлена суміш у цьому плані має значні технологічні можливості, тому, що знеміцнення газоподібними продуктами деструкції ПЗВ відбувається при прогріві суміші вище за температуру початку деструкції органічної речовини ПЗВ (вугілля 260-380°C).

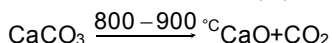
Менша залишкова тривкість, краще вибиття заявленої суміші, що прогривається до високих температур із наступним охолодженням у порівнянні з відомою сумішшю із ШЗС обумовлена різницею мінералогічного складу застосовуваних добавок (див.Таб.1,2,4,5), збільшенням швидкості утворення тугоплавких структур у сполученні типу $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2\text{A1}_2\text{O}_3$, утворюючи рідку фазу при температурі вище, ніж у рідкого скла (800°C) і не взаємодією з поверхнею кварцового наповнювача.

Процес формування таких структур можливий при наявності або утворенні в сполучній системі вільних активних оксидів 2-х-3-х валентних металів Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 . В аналізованих органомінеральних добавках оксиди металів у вільному вигляді практично не присутні і можуть утворитися при нагріванні суміші в результаті термічної дисоціації відповідних мінералів.

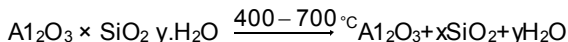
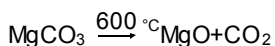
У мінеральній частині шлама сланцевого переважають карбонати кальцію і магнія з переваженням кальцію (кальцит 70-83%), а гідроалюмосилікати займають підпорядковане положення.

У ПЗВ визначальними є гідроалюмосилікати, на частку карбонатів припадає не більш 3-4% маси мінеральної складової.

Порівнюючи температуру дисоціації кальциту і гідроалюмосилікатів, що відбуваються за схемою:



Кальцит



Гідроалюмосилікат,

Бачимо, що концентрація, вільних оксидів, які утворилися, у відомій суміші із ШЗС при прогріві до 800°C буде незначною, тому що визначальний мінерал неорганічної складової кальцит, а місткість карбонату магнію та гідроалюмосилікатів мала.

Тому рідкосклове сполучне (подвійна система Na_2O , SiO_2 що утворює при цій температурі рідку фазу, відновлює цілісність раніше знеміцнених продуктами деструкції ШЗС плівок рідкого скла й інтенсивно взаємодіє з кремнеземом наповнювача, створюючи монолітну масу, що збільшує залишкову тривкість. І лише по мірі утворення вільного активного оксиду кальцію відбувається формування тугоплавкої структури в сполучному $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$. Проте ця запізнена реакція (взаємодія) має підпорядковане значення на зменшення залишкової тривкості суміші. Навпаки, у заявленій суміші, що містить ПЗВ, у мінеральній складовій якої переважають гідроалюмосилікати, котрі дисоціюють при більш низьких температурах, створюється в більшій концентрації активний оксид алюмінію, інтенсивно взаємодіючий з оксидами рідкого скла, формуючи більш тугоплавку структуру сполучного з температурою утворення рідкої фази в області більш високих температур (у залежності від утримання в системі Al_2O_3) ніж у подвійній системі Na_2O_3 (~800°C). Зменшення в сполучному частки легкоплавкої евтектики ($\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$) перешкоджає відновленню раніше знеміцнених продуктами деструкції ПЗВ плівок рідкого скла, зменшує цементуючу дію на суміш, що позитивно впливає на вибиття зливків. Таким чином, досягнення в заявленій суміші, що містить ПЗВ, більш високої концентрації вільних активних оксидів металів (переважно Al_2O_3) нижче температури (400-700°C) утворення рідкої фази подвійної системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (рідкого скла) збільшує швидкість їхньої взаємодії і формування в рідкосклових сполучних тугоплавких структур, що перешкоджають зростанню залишкової тривкості суміші. і покращує вибиття. Дані висновки експериментально підтверджуються фактом відсутності пластичних деформацій .дід навантаженням у зразків заявленої суміші при 700-1000°C і наявності їх у відомій суміші ШЗС, і значних у "чистої" рідкосклової суміші без добавок. У заявленій суміші з ПЗВ до моменту прогріву до температури утворення рідкої фази в чистого силікату натрію (800°C) у плівці сполучного заявленої суміші формується достатня кількість тугоплавких сполук, що забезпечують механічну тривкість, геометричну точність, відсутність деформації.

Крім того, охолоджена після високотемпературного нагрівання нижче 220°C заявлена суміш зміцнюється, у наслідок модифікаційного перетворення сформованої тугоплавкої структури, що супроводжується різкою зміною коефіцієнта температурного розширення, і сприяє подальшому зниженню залишкової тривкості та вибиття.

Підвищення протипригарних властивостей заявленої суміші обумовлено збільшенням термостійкості сполучної системи суміші і зменшенням її змочуваності рідким металом, в наслідок збільшення ступеня плакування піролітичним вуглецем поверхні наповнювача при термічному розкладанні газоподібних продуктів деструкції органічної речовини ПЗВ,

Вибір у якості органомінеральної добавки в складі суміші ПЗВ, як і обмеження граничних значень показників його складу й утримання компонентів у суміші, визначений на підставі статистичних даних, аналізів зазначених продуктів різноманітних збагачувальних фабрик, що утворюються при флотаційному і гравітаційному засобах збагачення, аналізу експериментальних даних залежності технологічних і фізико-механічних властивостей суміші (таб.4,5).Так, при утриманні ПЗВ у суміші зазначеного у формулі складу нижче нижньої межі (склад 8) спостерігається незначне зниження залишкової тривкості суміші, поліпшення вибиття, погіршуються протипригарні властивості. При утриманні вище верхньої межі, збільшується газотворність суміші (>12см³/г) і можливість газових дефектів у виливках (склад 9). При утриманні в складі ПЗВ вуглецю нижче нижньої межі на виливках утвориться пригар (суміш 4), а оксиду алюмінію значна залишкова тривкість при високотемпературному прогріві суміші (суміш 5).

Заявлену суміш готують у такий спосіб: у змішувач завантажують наповнювач, вводять ПЗВ і перемішують до візуально рівномірного розподілу, потім вводять рідке скло і складові перемішують 2-2,5хв. Для готування суміші ПЗВ може вводиться в наповнювач у вигляді попередньо підготовленої суспензії в рідкому склі, одержуваної змішанням рідкого скла і ПЗВ у співвідношеннях, що відповідають межах, зазначеним у формулі, із наступним перемішуванням протягом 2-3хв.

Заявлена суміш може бути приготовлена в змішувачах безупинної дії з безпосередньою подачею в оснастку.

Склади заявленої суміші, їхні властивості приведені в таблиці 4,5 у зіставленні з відомою сумішшю (прототип) визначалися за ДЕРЖСТАНДАРТ 23409.0-78-ДЕРЖСТАНДАРТ 23409.9-78.

Бачимо, що рідкосклова суміш запропонованого складу при високотемпературному прогріві має краще вибиття, протипригарні властивості, більш високі тривкісні властивості після сушіння при 300°C. Переваги заявленої суміші особливо повно виявляються при використанні її в умовах великих теплових навантажень.

Таблиця 1

Хімічний склад шламу від збагачення сланцю, % мас.

Назва шахти	Органіч. речовина	Мінеральн. речов.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	S	C
Естонія	20-30	70-80	15-21	6,5-8,6	4,5-5,0	2,5-3,0	48,0-52,5	0,8-1,31	15,4-23,1
Ленінградська	15-30	70-85	19,5-31,0	4,5-6,2	4,2-5,5	2,2-2,9	37,0-52,5	0,75-1,40	11,4-23,1

Таблиця 2

Хімічний склад продукту збагачення органомінеральної сировини, (наприклад, вугілля)%мас.

ПЗВ	Орган. речов.	Мінер. речов.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO+CaO	S	C
Гравітаційний	13,8-29,5	70,5-86,2	42,7-67,02	11,2-22,3	4,6-10,0	1,41-3,43	0,00-2,0	6,2-18,5
Флотаційний	22,4-30,0	70,0-77,6	38,3-50,2	14,5-30,0	2,3-7,1	2,1-3,5	0,5-2,0	18,8-25,7

Таблиця 3

Елементний склад органічної речовини шламу збагачення сланцю-керогену, %мас.

Басейн	C	H	N	S	O	Атомне співвідношення
Прибалтійський	76,5-77,5	9,4-9,9	0,2-0,5	1,2-2,0	9,5-12,0	1,5

Таблиця 4

Рецептура сумішей

Компоненти	Номер, утримання компонентів у сумішах, мас. %								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Кварцовий пісок	95,0	93,0	90,0	91,5	91,0	92,0	91,0	94,0	89,5
Рідке скло	3,5	5,0	7,0	6,0	6,0	6,0	6,0	5,0	7,0
Продукт збагачення вугілля склад %мас	1,5	2,0	3,0	2,5	3,0			1,0	3,5
Вуглець	8,7	25,7	14,8	6,7	13,5	20,6	23,1	15,8	23,8
Оксидів металів Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ +CaO+MgO	25,7	20,9	35,3	29,5	26,4	67,6	66,2	35,3	34,7
В т. ч. оксиду алюмінію	18,8	11,2	30,0	20,0	9,1	8,6	6,9	30,0	30,0
Оксидів кремнію та ін. елементів		I		H		Ш		E	
Шлам збагачення сланцю						2,0	3,0		

Таблиця 5

Фізико-механічні властивості сумішей

Показники	Властивості сумішей								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Тривкість після продувки CO ₂ , МПа (на порив)	0,14	0,25	0,32	0,29	0,3	0,3	0,3	0,28	0,32
Сира тривкість, МПа	0,003	0,003	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Вологість %мас.	2,2	3,1	3,6	3,5	3,5	3,5	3,6	3,0	3,6
Газопроникнення, ст. одиниці.	190	180	180	180	190	190	180	190	170
Обсипальність після сушіння 1 час. при 300°C, %мас.	0,07	0,07	0,06	0,05	0,06	0,15	0,25	0,07	0,06
Залишкова тривкість на ущільнення після прокалювання зразків, МПа при 600°C при 1200°C	0,52 0,45	0,38 1,1	0,43 0,15	0,68 0,49	0,42 1,98	0,46 2,49	0,40 2,56	0,75 1,8	0,30 0,19
Пригар на відливках	Немає	Немає	Немає	Є	Немає	Є	Є	Є	Немає
Газові дефекти	Немає	Немає	Немає	Немає	Немає	Немає	Немає	Немає	Можливі

Джерела інформації:

1. Авторське свідоцтво СРСР № 750840 кл. В22С 1/02.
2. Патент РФ № 1169259 кл. В22С 1/00.