ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ПІРОЛІТИЧНОГО ВУГЛЕЦЮ У КАМ'ЯНОМУ ВУГІЛЛІ ТА ПРОТИПРИГАРНИХ ДОБАВКАХ У ПІЩАНО-ГЛИНИСТІ СУМІШІ

Іванов В. Г.	д-р техн. наук, доцент, завідувач кафедри машин та технології ливарного виробництва Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail: ivanov@zntu.edu.ua;*
Матвейшин М. В.	аспірант кафедри машин та технології ливарного виробництва Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail: nmatveishin@gmail.com;*
Каргінов В. П.	головний експерт ТОВ «НПП «Союз», м. Дніпро, Україна, *e-mail: soyuz.ltd@gmail.com;*
Кудін В. В.	канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри машин та технології ливарного виробництва Національного університету «Запорізька політехніка», м. Запоріжжя, Україна, *e-mail: vadim.kudin1973@gmail.com*

Вступ

Покращення якості чавунних виливків при литті у піщано-глинисті форми пов'язано з усуненням пригару та інших поверхневих дефектів. Для цього у склад формувальних сумішей спеціально додають вуглецевмісні речовини (мелене вугілля, мазут, бітумну суспензію, кам'яновугільний пек, деревне борошно, кубовий залишок тощо), серед яких найрозповсюдженішим є саме кам'яновугільний мелений порошок [1, 2]. Однак часто його застосування не має необхідної ефективності, що пов'язують з недостатньою кількістю в складі піролітичного (блискучого) вуглецю, тобто вуглецю, що вигорає, а потім осаджується на поверхні кварцового піску, тим самим погіршує змочування і запобігаючи активній взаємодії металу з формувальною сумішшю. Додатково, за рахунок пластифікації та вигорання вугілля, зменшується напруження у формі і схильність до утворення ужимін на виливках [3]. Але, на жаль, вміст піролітичного вуглецю не визначається в практиці вітчизняного ливарного виробництва через відсутність прийнятої методики його визначення. Ефективність протипригарних добавок у ливарних цехах зазвичай оцінюють за показниками втрат при прожарюванні формувальних сумішей, яка повинна бути в межах 4–6 % [1]. Інші показники вугілля наведені в сертифікатах генетичних, технологічних та якісних характеристик, що видаються відповідними лабораторіями. Тому ефективність застосування вугільного порошку залишається непередбачуваним процесом.

Постановка задачі

Визначення вмісту піролітичного вуглецю у вугіллі жирних та газових марок українських родовищ (Донецької, Дніпровської та Львівської областей) на можливість застосування у ливарному виробництві та у комплексних добавках для формувальних сумішей.

Огляд літератури

Дія протипригарних добавок заснована на тому, що при заливанні металу у форму під дією високих температур відбувається термічне розкладання вуглецевмісних компонентів у формувальній суміші, що забезпечує створення відновлювальної атмосфери в порожнині форми і виділення піролітичного або «блискучого» вуглецю з осадженням його на поверхні зерна, що забезпечує зменшення змочуваності металом поверхні форми і таким чином зменшує пригар, а пластифікація вуглецевмісних добавок і часткове їх вигоряння призводить до зниження термічної напруги у формі і дозволяє отримати додатковий протиужимний ефект [3, 4].

Як показала практика використання рідких вуглевмісних добавок – мазуту, розчину кубових залишків та інших побічних продуктів виробництва нафти – суттєво погіршує як фізико-механічні властивості сумішей, так і санітарно-гігієнічні умови праці та часто є вимушеним кроком, внаслідок відсутності обладнання для підготовки вугілля або економії коштів на придбання готових порошків, бо їх застосування [1, 2].

Тому кам'яновугільний порошок залишається майже безальтернативною протипригарною добавкою у формувальні суміші при виробництві чавунних виливків. Але не будь-яке вугілля для цього придатне. Воно повинно мати набір певних якостей, серед яких за даними робіт [3, 4] відзначають:

- низьку зольність і вміст сірки;
- високий вихід піролітичного (блискучого) вуглецю, (не нижче 8...12 %);
- високий вміст летких (32% і вище);
- певний інтервал пластичності (не нижче 90...100 °С (У > 19...21 мм));
- високий рівень спучування та забезпечення утворення міцного коксу та ін.

© Іванов В. Г., Матвейшин М. В., Каргінов В. П., Кудін В. В., 2022
DOI 10.15588/1607-6885-2022-2-16

Аналізуючи вугілля українських родовищ, найбільше цим вимогам відповідають газові марки, в меншій мірі – довгополум'яні та жирні. Характеристика вугілля таких родовищ за даними робіт [4, 5] наведена у табл. 1.

Таблиця 1 – Характеристика українського кам'яного вугілля

Найменування показника	Значення показника
	Павлоградське кам'яне вугілля
Марка вугілля	«Г»
Зміст загальної вологи, %	14,8
Вихід «блискучого» вуглецю, %	9,2
Вихід летючих на без зольний стан, %	40,1
Вміст золи, %	6,5
Загальний вміст сірки, %	1,19
Інтервал пластичного стану при нагріванні, °С	325…408
Товщина пластичного шару, мм	7

У сучасній вітчизняній та зарубіжній практиці отримання виливків у сирих піщано-бентонітових формах все більшого поширення знаходять комплексні добавки – премікси, або компаунди. Такі компаундні композиції містять не менше 9…12 % «блискучого вуглецю» за рахунок чого такі премікси більш ефективно усувають пригар. При цьому застосовування таких добавок додатково дозволяє стабілізувати властивості піщано-бентонітових сумішей, знижувати витрату формувальних матеріалів, покращувати умови автоматичного дозування компонентів суміші, а також суттєво підвищувати товарний вид виливків за рахунок зменшення дефектів форм та виливків. Відомі комплексні добавки: ANTRAPUR®(Німеччина) NAYVOC® (Швеція), Контрасанд (Україна) та ін. [6]. У складі таких преміксів містяться основні та допоміжні компоненти. До основних відносять мелений бентоніт і кам'яне вугілля, а до допоміжних – різні добавки, що підвищують вихід «блискучого вуглецю», стабілізують вологість, знижують в'язкість, подавляють виділення пилу та ін. [1]. Аналіз складу таких добавок показав, що вміст в їх складі меленого кам'яного вугілля є не менш 52…60 % [1, 2].

Усі комплексні добавки уявляють собою спеціальну суміш бентоніту і вуглецевого носія - високоякісного кам'яновугільного пилу з високим вмістом летючих в комбінації з вуглеводневими смолами. Такі суміші з бентонітом є вибухобезпечними та технологічними при використанні і дозуванні. Гранулометричний склад або фракція помелу комплексної добавки повинна відповідати фракції піску (табл. 2).

Таблиця 2 – Гранулометричний склад преміксів [3]

	2,5	1,6	1,0	0,63	0,4	0,315	0,2	0,16	0,1	0,063	0,005	Піддон
№1 сірий ANTRAPUR	-	-	-	-	3,6	0,6	3,2	2,6	6,8	27,2	42,0	14,0
№2 чорний NAYVOC	-	-	-	-	6,8	4,8	13,0	12,2	12,2	14,4	19,4	17,2

Бентоніт у таких преміксах також повинен бути високоякісним, та не погіршувати як протипригарні властивості та і фізико-механічні властивості формувальної суміші.

Якості бентонітів, які використовуються у вітчизняних ливарних цехах присвячена велика кількість робіт [7–9]. Найбільш розповсюдженими є Костянтинівський і Дашуківський, а також в останні роки набувають популярності закордонні – Грузинський та Азербайджанський. Тому в залежності від виду бентоніту, що застосовується у формувальній суміші, бентоніт у преміксах повинен бути не гіршим за якісними показниками.

Для підвищення показника виходу піролітичного (блискучого) вуглецю у премікси додають дерев'яну смолу, деякі фракції кам'яновугільної смоли, синтетичні матеріали типу полістиролу, гільсонит та ін. [1, 2].

В Україні є також досвід розробки таких комплексних добавок [4–6]. Так, наприклад, ТОВ «НВП СОЮЗ» було розроблено спеціальну синтетичну комплексну протипригарну добавку нового покоління, комплексну добавку меленого вугілля, що отримала назву МК10лА або «Контрасанд», яка не поступається імпортним аналогам [6].

Матеріали і методи

Перед дослідження зразки вугілля піддавали сушінню до постійної маси при температурі 105…110 °С. Помелене та просушене вугілля піддавали просіюванню та відділяли фракцію 0,2 мм, яку і застосовували для визначення протипригарних характеристик.

© Іванов В. Г., Матвейшин М. В., Каргінов В. П., Кудін В. В., 2022
DOI 10.15588/1607-6885-2022-2-16

Для оцінки протипригарних властивостей приготовляли формувальні суміші з добавкою різного вугілля. Використовували сиру піщано-бентонітову формувальну суміш, склад якої наведено у табл. 3. З кожного приготованого варіанта суміші виготовляли форму для заливання чавуном.

Таблиця 3 – Склад дослідної піщано-бентонітової суміші [1]

Варіант складу формувальної суміші	Склад піщано-бентонітової суміші, масова частка, %			
	Пісок кварцовий марки $1К_2О_3016$	Бентонітова глина марки $П1Т_1(КА)$	Вода	Протипригарна добавка
0	90	10	3,5	-
1	85	10	3,5	5 (павлоградського вугілля)
2	85	10	3,5	5 (донецького вугілля)
3	85	10	3,5	5 (львівського вугілля)
4	85	10	3,5	5 («Контрасанд»)

Для експериментів використовували прискорену методику визначення блискучого вуглецю та твердого залишку, прийняту в Німеччині та Польщі, відомою як MERKBLATT P-85. Цей спосіб заснований на визначенні маси дрібнокристалічного вуглецю, який беруть в облогу з газової фази протипригарного матеріалу, нагрітого до температури 850 °С.

Кількісне визначення виходу вуглецевих утворень із різних протипригарних добавок та формувальної суміші визначали за допомогою спеціального приладу (рис. 1).

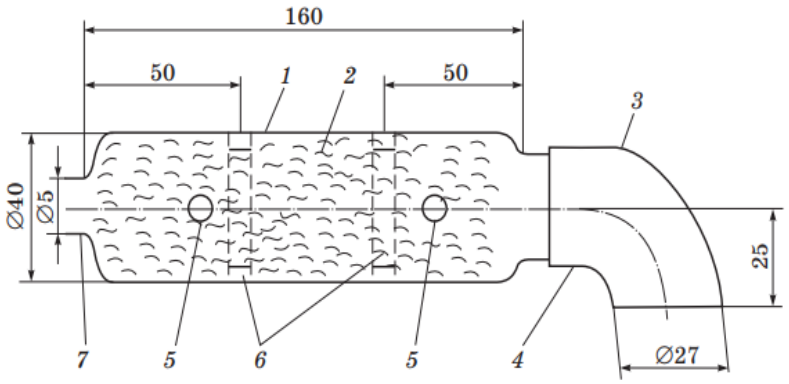


Рис. 1. Схема приладу для кількісного визначення продуктів піролізу [10]

Прилад складається з 40 мм кварцової трубки 1, заповненої кварцовою ватою 2 і кварцового тигля 3 для випробуваної навішування. З одного боку трубка з'єднується з тиглем за допомогою шліфу 4, на іншому кінці є 5 мм отвір 7 для виходу газів. Для усунення пристінкового ефекту при русі газів у трубці встановлюються дві кільцеві діафрагми 6. Для здійснення аналізу прилад з наважкою поміщають у муфельну піч на підставці 5, де він витримується протягом 3 хв при температурі 850 °С. Потім прилад охолоджують в ексикаторі протягом 3 хв при температурі 203 °С. [10].

Додатково візуально оцінювали величину пригару на чавунних зразках, що відливалися в піщано-глинисті форми з добавкою дослідного вугілля, в кількості 5 % (мас. частка) після вибивання з ливарних форм та після очищення у сітчастому барабані протягом 5 хвилин. Частота обертання барабану 60 $хв^{-1}$.

А також усі варіанти формувальною суміші піддавали дослідженню згідно ГОСТ 29234.13-91. Пески формовочные. Метод определения потери массы при прокаливании (не діючий згідно наказу від 14.12.2015 № 184 Про скасування міждержавних стандартів в Україні, розроблених до 1992 року).

Також вугілля та комплексні протипригарні добавки піддавали прожарюванню при температурі 900 оС протягом 15 хвилин для визначення втрати маси.

Експерименти

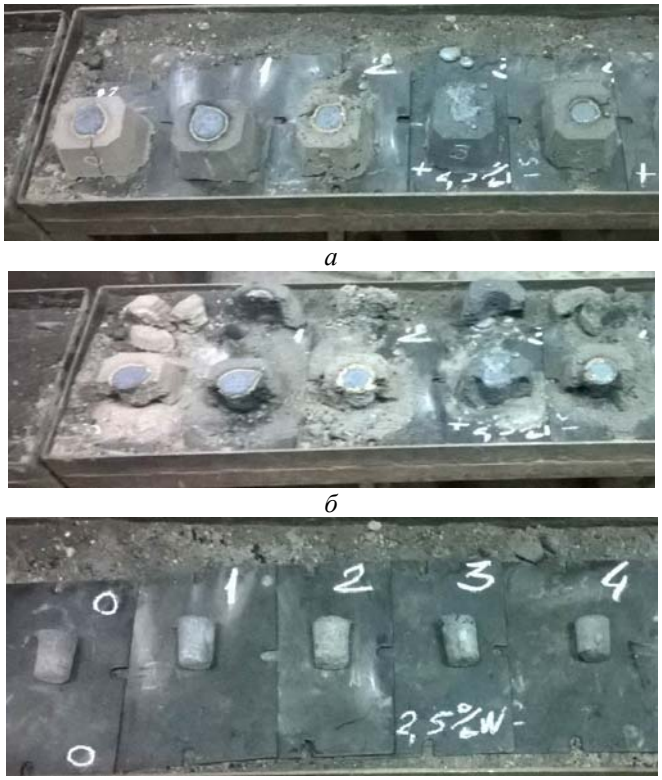
Вихід «блискучого» вуглецю з досліджуваного матеріалу розраховували за формулою:

$$Y = \frac{m_2 - m_1}{m_3} \cdot 100\ (\%), \qquad (1)$$

© Іванов В. Г., Матвейшин М. В., Каргінов В. П., Кудін В. В., 2022
DOI 10.15588/1607-6885-2022-2-16

де m_2 – маса трубки приладу з адсорбованим вуглецевим утворенням, тобто. після досліду, г;
m_1 – маса порожньої (до початку досвіду) прожареної трубки, г;
m_3 – маса навішування аналізованого матеріалу, г (зазвичай 0,1...0,3 г).

Залиті зразки представлені на рис. 2.



а

б

в

Рис. 2. Зовнішній вигляд зразків чавуну залитих у вогкі піщано-бентонітові форми:
а – залиті ливарні форми; *б* – зразки чавуну після руйнування ливарної форми;
в – зовнішній вигляд зразків чавуну після очищення в барабані;
0 – без додавання протипригарних добавок; 1 – додавання 5 % павлоградського вугілля;
2 – додавання 5 % донецького вугілля; 3 – додавання 5 % львівського вугілля;
4 – додавання 5 % «Контрасанд»

Результати

Результати досліджень наведені у табл. 4.

Таблиця 4 – Протипригарні властивості вугілля різних родовищ

Найменування добавки	Втрати при прожарюванні при температурі 900 °С, %	Вихід «блискучого» вуглецю», %
1. Павлоградський	40	5,5
2. Донецький	30	3,7
3. Львівський	40	4,9
4. Комплексна добавка «Контрасанд»	60	10,6

Обговорення

Встановлено, що зразки вугілля українських родовищ задовольняють необхідні вимоги не повною мірою. Якщо показники вмісту летких (30–40 %), сірки (1,0–1,6 %) та зольності (10–20 %) перебувають у прийнятній зоні, то значення виходу блискучого вуглецю (не більше 4…6 %) не відповідають необхідному рівню. Втрати при прожарюванні формувальних сумішей з цими вугіллями становили більше 7,0 %, а всі чавунні зразки, відлиті в піщано-бентонітові форми з добавкою цього вугілля, відрізнялися значним пригаром (рис. 2, зразки 1– 3).

© Іванов В. Г., Матвейшин М. В., Каргінов В. П., Кудін В. В., 2022
DOI 10.15588/1607-6885-2022-2-16

Виходячи з результатів експерименту для забезпечення високих протипригарних властивостей вугілля необхідно піддавати суттєвому доопрацюванню: модифікувати компонентами, що підвищують вихід блискучого вуглецю, поверхневу міцність та інші необхідні показники, не погіршуючи при цьому фізико-механічних характеристик формувальної суміші.

Найкращі результати показала комплексна присадка МК-10 «Контрасанд». Вихід піролітичного вуглецю був не менш 9…10 %, втрати при прожарюванні також були найвищі серед досліджуваних зразків, а зовнішній вигляд виливків відрізнявся відсутністю пригару (рис. 2, зразок 4).

Висновки

Встановлено, що газові марки Павлоградського та Львівського родовищ мають порівняно кращі показники ніж жирне Донецьке вугілля. Однак показники виходу піролітичного вуглецю у всіх марок вугілля є не достатньо високими і не перевищують 4…6 %. Для забезпечення високих протипригарних властивостей вугілля українських родовищ необхідно піддавати суттєвому доопрацюванню: модифікувати компонентами, що підвищують вихід блискучого вуглецю, поверхневу міцність та інші необхідні показники, не погіршуючи при цьому фізико-механічних характеристик формувальної суміші.

Список літератури

1. Литейные формовочные материалы. Формовочные, стержневые смеси и покрытия ; справочник. / Болдин А. М., Давыдов Н. И., Жуковский С .С. и др. – М. : Машиностроение, 2006. – 507 с.

2. Дорошенко С. П. Формувальні суміші: навч. посібник / С. П. Дорошенко. – К. : ІЗМН, 1997. – 140 с.

3. Кваша Ф. С. Современные углеродосодержащие противопригарные материалы для песчано-глинистых формовочных смесей. Состояние и перспективы / Ф. С. Кваша, Л. П. Туманова // Литейное производство. – 2003. – № 10. – С. 20–24.

4. Снисарь В. П. Противопригарные угольные добавки в песчано-бентонитовых смесях. Литье Украины / Снисарь В. П. – 2017. – 1 (197). – С. 5–9.

5. Макаревич А. П. Применение Павлоградского каменного угля в сырых песчано-бентонитовых смесях / Макаревич А. П., Федоров Н. Н. // Метал и литье Украины. – 2005. – №1–2. – С. 67–70.

6. Каргинов В. П. Повышение качества чугунного литья с использованием специальных углеродсодержащих добавок в песчано-глинистые смеси / Каргинов В. П., Иванов В. Г. // Литво. Металургія. 2019 : Матеріали XV Міжнародної науково-практичної конференції (21–23 травня 2019 р., м. Запоріжжя). – С. 108–110.

7. Снисарь В. П. Бентонит для литейного производства в 2019 году / Снисарь В. П. // Литье Украины. – 2019. – № 1. – С. 27–31.

8. Федоров Н. Н. Исследование термостойкости бентонитов украинских месторождений / Федоров Н. Н., Дорошенко С. П., Снисарь В. П. // Метал и литье Украины. – 2005. – № 5. – С. 45–70.

9. Исследование технологических свойств бентонитов различных месторождений. Компрессорное и энергетическое машиностроение / Иванов В. Г., Кузовов А. Ф., Малый А. В., Колос А. А. – 2015. – № 3(41). – С. 23–25.

10. Снисарь В. П. Определение выхода блестящего углерода в противопригарных добавках / Снисарь В. П. // Литье Украины. – 2017. – № 8. – С. 14–16.

Одержано 18.09.2022

DETERMINATION OF PYROLYTIC CARBON CONTENT IN COAL AND OVER-BOUNDARY ADDITIVES IN SAND-CLAY MIXTURE

Ivanov V.	Dr. Sc., Associate Professor, Head of the Department “Machinery and Technology of Foundry”, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail: ivanov@zntu.edu.ua*
Matveishyn M.	Postgraduate Department “Machinery and Technology of Foundry” National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail: nmatveishin@gmail.com*
Kargynov V.	Chief expert “NPP Soyuz ltd”, Donetsk highway, 124/147, Dnipro, Ukraine, *e-mail: soyuz.ltd@gmail.com*
Kudin V.	Cand. Sc., Aassociate professor of the Department “Machinery and Technology of Foundry”, National University “Zaporizhzhia Polytechnic”, Zaporizhzhia, Ukraine, *e-mail: vadim.kudin1973@gmail.com*

© Іванов В. Г., Матвейшин М. В., Каргінов В. П., Кудін В. В., 2022
DOI 10.15588/1607-6885-2022-2-16