



The article describes improvement of quality of liquid glass by its modification with water-soluble materials during autoclave solution of a silicate block.

Д. М. КУКУЙ, В. А. СКВОРЦОВ, БГПА,  
Н. В. АНДРИАНОВ, РУП гомельский з-д "Центролит",  
Н. Б. КРУТИЛИН, БГПА

## АНАЛИЗ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ ЖИДКОГО СТЕКЛА

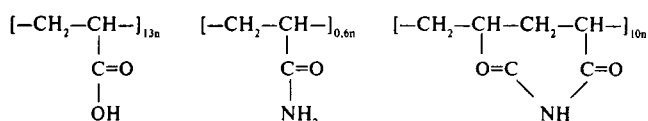
УДК 621.743

Совершенно очевидно, что возможности жидкого стекла как экологически чистого связующего материала для стержневых и формовочных смесей еще далеко не исчерпаны. Повышение когезионной прочности отвержденного связующего материала, снижение его хрупкости и остаточной прочности после воздействия высоких температур позволит более широко использовать в литейных цехах смеси на основе жидкого стекла. Известно, что повышение когезионной прочности может осуществляться путем пластифицирования и снижения в результате этого величины внутренних напряжений, а также увеличением прочности индивидуальных контактов между структурными составляющими продуктов отверждения жидкого стекла. Это может быть достигнуто "внедрением" в структуру продуктов отверждения жидкого стекла высокомолекулярных веществ, содержащих такие реакционно-способные функциональные группы, как  $-\text{CONH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOH}$  и др.

Активными носителями таких групп служат сополимеры акриловых производных и водорастворимые эфиры целлюлозы.

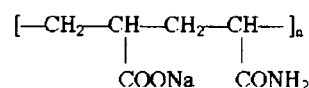
Сополимеры акриловых производных являются линейными водорастворимыми высокомолекулярными соединениями (ВМС) и отличаются друг от друга химическим составом, молекулярной массой и количественным соотношением основных функциональных групп. Наиболее интересными с точки зрения использования в составе жидкого стекла представителями этой группы материалов являются.

1. Гидролизированный полиакрилонитрил (ПАН) — сополимер натриевой соли акриловой кислоты и акриламида, имеющий молекулярную массу 40—100 тыс. [1, 2]:

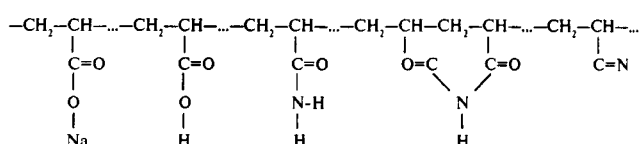


Основные составляющие функциональной группы ПАН — карбоксильные  $-\text{COOH}$ , амидные  $-\text{CONH}_2$  и имидные  $-\text{CONH}-$ , количество которых зависит от степени полимеризации ( $n$ ) каждой структурной единицы ПАН, а их соотношение составляет 1,0:0,5:0,8.

2. Препарат К-9 — продукт омыления полиакрилонитрила  $\text{NaOH}$  в соотношении 1:0,43, осуществляемого в течение 3 ч при температуре 90—100 °С. Молекулярная масса 30—50 тыс. Структурная формула включает в себя полиакрилаты с амидными и карбоксильными группами, соотношение которых в среднем составляет 0,3:1,0 [3]:

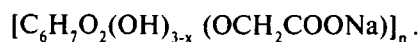


3. Препарат К-4 — продукт омыления полиакрилонитрила  $\text{NaOH}$  в соотношении 1,0:0,4, осуществляемого в течение 2 ч при температуре 90—100 °С. Отличается от препарата К-9 соотношением амидных и карбоксильных групп 0,25:1,0 и структурной формулой [4]:



Из группы водорастворимых эфиров целлюлозы, содержащих в различном сочетании гидроксильные, карбоксильные, карбоксилатные и другие функциональные группы, в качестве модификаторов жидкого стекла выбраны.

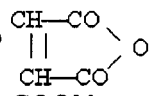
• Натриевая соль эфира хлоруксусной кислоты и целлюлозы — натрийкарбоксиметилцеллюлоза —  $\text{Na}-\text{КМЦ}$  — анионный высокомолекулярный водорастворимый полиэлектролит полидисперсного состава, который имеет следующую структурную формулу [5]:



В исследованиях использовались материалы с молекулярной массой 80, 130, 200 тыс., которые содержали 27–30% карбоксилатных групп  $\text{COONa}$ .

• КМЦ-5 — продукт сополимеризации  $\text{Na-KMЦ}$  и нитрила акриловой кислоты, взятых в соотношении 1:2 с последующим омылением  $\text{NaOH}$ , содержащий мономер  $\text{CH}_2=\text{CH}\dots\text{CN}$  и функциональные группы  $-\text{COONa}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COOH}$ .

• КМЦ-6 — продукт сополимеризации  $\text{Na-KMЦ}$ , нитрила акриловой кислоты и  $\text{NaHSO}_3$  с последующим омылением  $\text{NaOH}$ , содержащий мономеры  $\text{CH}_2=\text{CH}\dots\text{CN}$  и  $\text{NaHSO}_3$  с функциональными группами  $-\text{COONa}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{SO}_3\text{Na}$ ;

• КМЦ-8 — продукт сополимеризации  $\text{Na-KMЦ}$  и малеинового ангидрида, взятых в соотношении 2:1 при 85–90°C в течение 3 ч, содержащий мономер  и функциональные группы  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COONa}$ .

Известно [7], что наиболее эффективным способом воздействия на свойства жидкого стекла является химическая активация связующего, т.е.

растворение в нем различных модификаторов. Модифицирование уже готового раствора жидкого стекла не приводит к высоким и стабильным результатам. Это связано с тем, что для силикатного связующего, представляющего собой концентрированный водный раствор щелочи и частично гидратизованного силиката натрия различной степени конденсации, характерна высокая ионная сила раствора и, как следствие этого, неизбежный процесс высаливания, приводящий к отторжению практически любых добавок, вводимых в готовое жидкое стекло. Поэтому наиболее благоприятные условия для модифицирования жидкого стекла возникают в процессе автоклавного растворения силикат-глыбы в воде, когда происходит непрерывный переход в раствор гидратированных щелочных силикатов и их гидролиз. Именно в этот период существуют термодинамически наиболее благоприятные условия для целенаправленного формирования структуры и свойств жидкого стекла.

Модифицирование производили в автоклаве при давлении 0,6 МПа и температуре 180°C до полного растворения силикат-глыбы в водном растворе модификатора.

Таблица 1. Физико-химические свойства модифицированных силикатных связующих (МСС)

Модификатор	Концентрация модификатора в растворе, мас. %	Физико-химические свойства					
		Силикатный модуль, т	Порог коагуляции ПК, % $\text{Na}_2\text{O}$	Поверхностное натяжение $\sigma_{12}$ , мДж/м <sup>2</sup>	Краевой угол смачивания $\theta$ , град	Относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon$	Удельная прочность пленки на разрыв $P \cdot 10^2$ , МПа
—	—	2,60	3,41	75,5	44,6	4,7	14,3
ПАН	0,3	2,64	3,22	75,2	42,3	5,0	15,2
	0,5	2,69	3,14	75,8	42,0	5,2	15,6
	0,7	2,73	3,01	76,2	43,5	5,4	15,6
	0,9	2,75	2,81	76,6	44,8	5,4	15,1
	0,3	2,60	2,99	74,6	42,0	5,1	16,3
К-9	0,5	2,56	2,84	74,4	42,2	5,1	16,6
	0,7	2,55	2,74	75,6	44,2	5,4	16,2
	0,9	2,53	2,70	76,5	44,6	5,6	16,0
	0,1	2,60	3,38	75,0	41,4	4,9	16,3
Na-KMЦ	0,3	2,56	3,31	75,2	41,3	5,1	16,6
	0,5	2,50	3,21	75,6	42,8	5,1	16,2
	0,1	2,60	3,36	75,1	41,1	5,1	16,9
КМЦ-5	0,3	257	3,26	74,6	40,3	5,4	17,4
	0,5	2,53	3,17	75,3	42,8	5,8	17,0
	0,7	2,50	3,12	75,8	45,1	6,0	16,8
	0,1	2,58	3,32	75,0	40,3	5,2	17,3
КМЦ-6	0,3	2,53	3,21	75,4	38,6	5,4	17,8
	0,5	2,50	3,14	75,8	43,7	5,9	18,0
	0,7	2,45	3,09	75,9	45,8	6,0	17,6
	0,1	2,60	3,36	75,2	41,2	5,0	16,7
КМЦ-8	0,3	2,60	3,31	74,2	41,0	5,2	16,9
	0,5	2,57	3,26	74,7	43,2	5,6	16,3
	0,7	2,53	3,20	75,4	43,9	5,6	16,3



Таблица 2. Влияние ВМС на некоторые физико-механические свойства ЖСС

Модификатор, мас. %	Текущность, мм	Устойчивость пены (живучесть), мин	Прочность при сжатии, МПа, через мин			Газопроницаемость через 1440 мин твердения, ед.	Осыпаемость через 1440 мин твердения, %
			60	180	1440		
ЖС ( $m = 2,6$ )	110	14	0,21	0,58	1,03	430	1,39
К-9 (0,3)	110	10	0,30	0,69	1,53	460	0,70
КМЦ-6 (0,3)	110	12	0,26	0,67	1,51	430	0,73
Na-КМЦ (0,3)	110	12	0,21	0,60	1,30	430	0,87

Таблица 3. Работа выбивки ЖСС

Модификатор, мас. %	Работа выбивки, Дж, после прогрева при температуре, °С						
	20	200	400	600	800	1000	1200
ЖС ( $m = 2,6$ )	150	210	81	58	311	202	123
К-9 (0,3)	211	232	44	12	32	146	121
КМЦ-6 (0,3)	202	208	61	18	45	164	123
Na-КМЦ (0,3)	176	187	58	19	58	158	122

Следует отметить, что модифицированные силикатные связующие, полученные в процессе автоклавного растворения силикат-глыбы, отличаются от исходного жидкого стекла большинством физико-химических свойств (табл. 1), которые оказывают определенное влияние как на процессы смесеприготовления, так и на свойства смесей. Как видно из таблицы, практически все выбранные модификаторы приводят к некоторому улучшению смачиваемости (краевого угла смачивания) связующим кварцевой подложки и увеличению относительной диэлектрической проницаемости. Это связано с процессами структурообразования, когда за счет возникновения водородных связей между функциональными группами модификаторов и кремнекислородными анионами жидкого стекла происходит высвобождение молекул воды, первоначально связанных с кремнекислородными анионами. В результате этого диэлектрическая проницаемость возрастает. А это наряду с увеличением смачивающей способности связующих кварцевой подложки должно приводить [6] к облегчению первой (транспортной) стадии формирования прочности смесей, что подтверждается увеличением удельной прочности пленки модифицированного связующего в неотвержденном состоянии, а уменьшение порога коагуляции ведет к повышению реакционной способности модифицированных силикатных связующих.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что только автоклавное модифицирование жидкого стекла высокомолекулярными соединениями способно эффективно влиять на изменение свойств связующего материала. При этом установлено, что прочность пленки связующего, а соответственно и смесей на его основе можно существенно повышать, используя ВМС с различной молекулярной массой и перечисленными выше функциональными группами. Это находится в полном соответ-

ствии с теорией, разработанной Д. М. Кукуем и изложенной в ряде работ [7–9].

Таким образом, предложенная новая группа модификаторов жидкого стекла может быть успешно использована для изготовления жидкостеклянных смесей, о чем свидетельствуют данные испытания свойств ЖСС (табл. 2) следующего состава (мас. %): кварцевый песок  $1K_{1,02}O_2 - 96,0$ ; ФХШ – 4,0; МСС ( $m = 2,6$ ,  $\gamma = 1460 \text{ кг/м}^3$ ) – 7,0; ПАВ – 0,15; вода – 2,0.

Как видно из представленных данных, использование МСС в составах ЖСС приводит к существенному увеличению прочности и скорости их отверждения, что хорошо коррелируется с когезионной прочностью МСС (табл. 1).

Исследования прочностных свойств смесей МСС в зоне высоких температур показали, что вследствие деструкции полимерных модификаторов повышаются внутренние напряжения в пленках связующего материала, что приводит к снижению ее когезионной прочности. Это обеспечивает улучшение выбиваемости смесей в широком интервале температур прогрева форм и стержней (табл. 3).

Результаты экспериментальных данных позволили подтвердить теоретические прогнозы и показать, что в процессе гидротермального растворения силикат-глыбы в водных растворах ВМС создается возможность получать структурированные МСС, отличающиеся от жидкого стекла как структурой, так и свойствами.

### Литература

1. Погорельский К. В., Шпилевская И. Н., Ахмедов К. С. Таллабаев Р. М. Водорастворимые полимеры на основе ПАН и фосфатов // Структурообразование в дисперсных системах в присутствии полиэлектролитов. Ташкент: ФАН, 1980. С. 20–26.
2. Крупин С. В., Барабанов В. П., Казарин Л. А. Некоторые вопросы строения гидролизованного полиакрилонитрила // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. Вып. 7. С. 1669–1671.

3. Рахимов У. Исследование влияния высокополимерного препарата К-9 на коллоидно-химические свойства почв и глинистых суспензий: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Ташкент, 1974.
4. Ахмедов К. С., Арипов Э. А., Зайнутдинов С. А. Водорастворимый полимер К-4. Ташкент: УзНИИТИ, 1968.
5. Петропаловский Г. А. КМЦ — ее химические и физико-химические свойства // Журн. прикл. химии. 1959. Т. 32. № 2. С. 211—253.
6. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976.

7. Кукуй Д. М. Новые направления развития жидкостекольных смесей. Мн.: БелНИИТИ, 1980.
8. Кукуй Д. М. Пути повышения эффективности использования жидкостекольных смесей // Материаловедение в машиностроении. Мн.: Выш. шк., 1983. С. 45—48.
9. Кукуй Д. М. Теоретические основы упрочнения и разработка технологических, химических и электрофизических методов интенсификации процессов отверждения и регенерации жидкостекольных смесей: Дисс. ... д-р техн. наук, 1987.



## ЧЕРНЫЕ МЕТАЛЛЫ

### ТОРГОВЛЯ СТАЛЬНОЙ ПРОДУКЦИЕЙ РФ С ЕС

Россия стала одним из крупнейших в мире поставщиков стальной продукции. В последние годы российский экспорт этой группы товаров составлял 26 — 27 млн. т, т. е. более 1/2 ее общего производства в стране. По выплавке стали Россия в 2000 г. занимала 4-е место в мире. В 2000 г. выплавка стали и производство готового проката в РФ увеличились по сравнению с 1999 г. на 15% — до 59,1 млн. и 46,9 млн. т соответственно. За последние два года 9 российских МК произвели почти 90% всей стали в стране.

Вместе с тем структура производства стали в РФ остается несовершенной. Почти 30% ее продолжает выплавляться в мартеновских печах. Доля стали, разливаемой на МНЛЗ, составляет более 50%, тогда как в среднем по миру она превышает 80%.

Россия лидирует в международной торговле стальной продукцией, являясь крупнейшим нетто-экспортером черных металлов (наряду с Японией, ФРГ, Францией, Республикой Корея, Бразилией, Италией).

Как отмечает журнал «Metal Bulletin Monthly», после финансово-экономического кризиса 1998 г. деятельность только трех МК («НЛМК», «ММК» и «Северсталь») была прибыльной. Затем прибыль начали получать большинство предприятий отрасли РФ благодаря увеличению экспорта.

Удельный вес трех МК («НЛМК», «ММК» и «Северсталь») в общем экспорте стальной продукции из России составлял более 55%, в том числе листового проката — более 95%. Годовые продажи каждого их трех МК ежегодно составляют 1,2 — 1,7 млрд. долл.

Другой серьезной проблемой для российской черной металлургии остается ограниченная емкость внутреннего рынка. В 90-е годы производство и потребление готового проката в РФ резко сокращались, и только в последние годы наметилась стабилизация видимого потребления стальной продукции на уровне 15—17 млн. т в год. В 2000 г. видимое потребление стальной продукции в РФ увеличилось почти на 6 млн. т и превысило 22 млн. т. В основном произошел существенный рост спроса со стороны топливно-энергетического сектора экономики, а также строительства, производителей автомобилей и др.

Падение потребления стальной продукции на внутреннем рынке заставило российских производителей увеличить долю экспорта в производстве до 50—70%.

При этом российский экспорт включает в основном дешевые стальные полуфабрикаты, доля которых составляет около 40% всего объема экспорта стальной продукции, а на долю листового и сортового проката приходится более 40 и 15% соответственно. Крупнейшими региональными потребителями российской стальной продукции остаются страны ЮВА, США и Европы.

В 1999—2000 гг. в географической структуре российского экспорта стальной продукции произошли изменения в результате существенного сокращения поставок в США и увеличения на 20% отгрузок в Азию. Удельный вес стран Азии в общих поставках составил почти 50%. С апреля 2000 г. в РФ была установлена экспортная пошлина на стальную продукцию в размере 5%.