Основы процесса и химизм

Основы процесса

Процесс основан на химической реакции специальных феноло-формальдегидных смол класса резолов, так называемых бензиловых эфирных смол (компонент А) и полиизоцианатов (компонент Б) с образованием полиуретана (PUR). При отверждении происходит аддитивная полимеризация, которая протекает без образования продуктов распада. Для инициировании процесса отверждения необходим третичный амин (катализатор), который значительно ускоряет реакцию и по окончании реакции не изменяясь выходит из процесса. Катализатор подаётся в систему путём продувки смесью амина с газом-носителем (воздух, N2, СО2).

На практике вещества применяются следующим образом:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  Участник реакции |  Функция |  Состав |
| Часть 1 | Связующее вещество (смола) | Фенолрезол, 50-60 % в смеси растворителей , 0,5-1,0 % от песка |
|  Часть 2 |  активатор | Полиизоционат , как правило, дифенил-метан-4,4'-диизоцианат (МDI) в смеси растворителей, 0,5-1,0 % от песка |
|  Часть 3 | Катализатор | Амин, триэтиламин, диметилизопропиламин, диметил-пропил-амин или диметилэтиламин, 0,02-0,10 от песка |



Рис. 3 Технологическая схема процесса Cold-Box-amin

На рис. 3 показана технологическая схема процесса Cold-Box-amin. Технологический процесс похож на другие методы отверждения газовым катализатором. В смесителях периодического или непрерывного действия бесщелочной песок с фенолрезольной смолой и полиизоцианатом (1).

 После надува и уплотнения стержневой смеси, в стержневые ящики (2) вдувается амин в виде газа или аэрозоли в смеси с воздухом, азотом или СО2 под давлением от 0,2 до 2,0 бар (3). После этого амин удаляется из стержня разогретым воздухом (продувка). Газообразная смесь после продувки отсасывается от пескодувных стержневых машин (4). Нейтрализация отработанных газов осуществляется с помощью аппарата для кислотной очистки обязательна (5).

 В качестве конечного продукта реакции получается высокоструктурный и очень стабильный полиуретан. Для получения требуемых свойств связующей композиции в оба компонента вводятся добавки – растворители, пластификаторы, разделительные вещества и силаны. Практическое применение смол возможно лишь после ввода этих добавок. Для успешного и эффективного применения процесса Gold-Box-amin необходимо знать сильные и слабые стороны этой системы связующих композиций.

- быстрое время отверждения и соответственно высокая производительность;

- безопасное извлечение стержней из остнастки, незначительное количество поломок стержчей благодаря высокой начальной прочности;

- высокая точность размера стержней;

- гладкая поверхность стержней;

- низкие затраты на стержневую остнастку и энергоносители;

- возможность быстрой смены оснастки, так как холодные стержневые ящики;

- относительная хорошая термостойкость стержней.

 Процесс Gold-Box-amin обеспечивает быстрое изготовление машинами стержней разных типоразмеров и веса. Стержни после изготовления максимально быстро устанавливаются в металлические литейные или сырые песчаные формы и заливаются. Производительность примерно вдвое выше, чем у процесса Groning.

 Недостатки большинства ранее предлагавшихся смол:

- ограниченная живучесть при хранении стержневой смеси;

- плохая водостойкость стержней при нанесении водных противопригарных покрытий;

- высокие требования к качеству применяемых песков относительно влажности, водородного показателя (рН), загрязнения вредными примесями и их качества;

- необходимость в адаптации оптимизации производственных процессов и утилизации аминов через установку нейтрализации.

 Абсолютным условием процесса является применения сухого наполнителя (кварцевого песка). Процесс чрезвычайно чувствителен к остаточной воде и влажности.

Нижеследующий пример поясняет отрицательное влияние воды:

 Молекула воды присоединяет группу изоционатов. И как следствие эта группа изоционатов уже не участвует в отверждении смолы. При отверждении не достигается максимальный уровень прочности, в результате чего прочность стержней сильно падает или сводится почти к нулю. Н практике это означает , что даже 0,2 % воды в кварцевом песке оказывает отрицательное влияние на процесс отверждения и тем самым на качество стержней.

 Кроме того, отрицательное влияние на ход реакции оказывают вредные примеси всех видов, а также изменение водородного показателя (рН) кварцевого песка. Отрицательное воздействие на ход реакции выражается в виде значительного ухудшения живучести песчаной смеси, параметров отверждения, прочности и сроков хранения изготовленных стержней, Это касается как загрязнения песка, так и загрязнения смесеприготовительного оборудования.

 Кроме этого, температура песка оказывает влияние на механизм реакции и поэтому также играет определяющую роль при изготовлении стержней. При температуре ниже 10°С реакция значительно замедляется и может, в конце концов и вовсе прекратится, Температура выше 30°С ускоряет реакцию и сокращает живучесть песчаной смеси.

 **Требования к процессу Gold-Box-amin в современном литейном производстве.**

Требования к литейному производству и в частности требования к производству автомобильных отливок очень разнообразны и постоянно возрастают. Производство отливок высокого качества со сложной геометрией по конкурентоспособной цене является важнейшим условием выживания в условиях международной конкуренции. Для обеспечения данного условия необходимо использовать сырьевые материалы и связующие композиции со специфическими качественными характеристиками, а также новые и современные производственные технологии и аналитические методы оптимизации существующих производственных процессов.

 Важнейшими требованиями рынка к связующей композиции являются:

- высокая реакционная способность;

- сокращение выделений вредных веществ и неприятного запаха и незначительное содержание токсичных мономеров (свободный фенол и свободный формальдегид);

- сокращение количества используемых аминов для продувки стержней;

- высокая живучесть стержневой смеси;

- низкая адгезия стержневой смеси к остнастке;

- высокий начальный и конечный предел прочности вместе с высокой пластичностью;

- высокая термическая устойчивость (термостойкость) при изготовлении стальных и чугунных отливок и хорошая выбиваемость отливок из цветных и лёгких металлов;

- низкая газотворная способность стержней и контролируемое газообразование;

- конкурентоспособная цена со сбалансированным соотношением цена и производительности.

 Чтобы получить эти требования, производители связующих веществ должны изменить свою точку зрения на данный процесс. Раньше усовершенствования в производстве смол и стержней чаще всего проводились по принципу изучения собственного опыта, методом проб и ошибок.

Эксперименты в литейной промышленности были немаловажной составляющей опытно-конструкторских работ и работ по оптимизации продукции. В зависимости от сложности оптимизации часто приходилось проводить несколько экспериментов.

 Такой подход уже ушёл в прошлое. В настоящее время количество экспериментов сократилось до минимума. Новый продукт должен быть представлен клиенту в максимально оптимизированном виде. Эксперименты нужны лишь для окончательной адаптации продукта к специфическим условиям работы клиента.

ХИМИМИЗМ И ХОД РЕАКЦИИ У РЕЗОЛОВ

Чтобы выполнить указанные требования при разработке новых смол, нужно точно знать химизм и ход реакции синтеза смолы.

Феноло-формальдегидные смолы являются результатом сложных реакций фенола и альдегидов, в большинстве случаев формальдегида, с образованием высокомолекулярных продуктов. При конденсации фенола и формальдегида может образоваться трифункциональный фенол и бифункциональный формальдегид и тем самым возникнуть трёхмерные сшитые структуры. В случае снижения функциональности фенола путём замещения в орто- и пара- положениях образуются линейные структуры.

Превращение фенола и формальдегида в феноло-формальдегидные смолы характеризуются тремя стадиями:

- гидроксиметилирование фенола;

- конденсация гидроксиметилфенолов в многоатомные соединения;

- образование полимерной сетки.

Полимеры в ходе поликонденсации фенола и альдегидов, в особенности фенола и формальдегида, образуются в том случае, если атомарные водороды фенола в параположении и в обоих орто-положениях относительно фенольных гидрогсильных групп вступают в реакцию с формальдегидом и создают трёхмерную полимерную сетку. Если замещается как минимум одно из трёх способных к реакции мест, то не происходит образования полимерной сетки и в качестве конечного продукта поликонденсации образуются относительно низкомолекулярные соединения.

 У феноло-формальдегидных смол класса резолов с основаниями в качестве катализатора реакция гидроксиметилирования происходит быстрее, чем конденсация. Характерными функциональными группами этого класса смол являются реактивные группы гидроксиметила и диметиловые эфирные мостики.

 Поскольку резолы имеют способность самостоятельно образовывать полимерные сетки, то при использовании этих смол поликонденсацию можно вновь инициировать путём нагрева или добавки катализаторов. К смолам для холоднотвердеющих смесей нужно добавить лишь катализатор.

 Резолы могут образовываться лишь при применении трифункциональных фенолов, поскольку бифункциональные фенолы не имеют способности образовывать полимерные сетки.

1. Первый шаг реакции, гидроксиметилирование фенола, происходит по следующей схеме.



2. Реакция электрофильного замещения в ароматическое кольцо, образование фенолоспиртов.







3. Конденсация фенолоспиртов с образованием бензилэфирной смолы







4. Этерификация метилольных групп СН2ОН бутиловым спиртом для снижения гидрофильных свойств смолы:



5. Отверждение смолы полиизоционатом с получением полиуретана для ускорения реакции добавляется амин:



Амины в качестве катализаторов.

 В качестве катализаторов выступают третичные амины, такие как триэтиламин, диметилизопропиламин, диметил-пропиламин или диметилэтиламин, которые решающим образом влияют на скорость реакции.

 Амины вдуваются в стержень в виде газа или аэрозоли в смеси с воздухом, азотом или СО2 под давлением от 0,2 до 2,0 бар. После этого амин удаляется разогретым воздухом из стержня и подаются в устройство нейтрализации.

Время продувки и количество катализатора зависят в основном от температуры катализатора и песка, состава смеси и габаритов стержня. Применяемый для продувки катализаторный газ получается в обычных газогенераторах и должен быть рассчитан, из расчёта 0,05-0,2 г катализатора на 100 кг песчаной смеси. Соответствующее оптимальное количество катализатора следует в каждом случае рассчитывать эмпирически.

Отверждающий газ (азот-амин или сжатый воздух смесь аминов) и сжатый воздух для последующей продувки стержней должны быть абсолютно сухими.

После продувки нужно отсосать амины от стержневых машин, и обязательно нейтрализовать их в устройстве для кислотной очистке или другими методами.

Для утилизации расходованного аминного газа в мировой практике существуют методы:

- дожигание (термическое, каталитическое);

- кислотная нейтрализация с помощью специальных установок;

- метод абсорбции, активированным углём;

- биологическая очистка микроорганизмами (биофильтры, специальные бактерии.

Растворители.

 Чтобы снизить концентрацию связующей композиции и тем самым обеспечить равномерное распределение в наполнителе при перемешивании, оба компонента смешиваются с растворителями. В настоящее время применяют высококипящие ароматические и алифатические углеводороды, эфиры олеиновой кислоты и растительного масла, кетоны и т.п. Такие соединения являются высококипящими нефтяными фракциями, эфирами рапсового и льняного масла, изофорон, бутилгликольди ацетат, диизобутилфталат и т.п. Доля растворителей составляет30-35%.

В результате применения нефтяных фракций в продуктах в продуктах пиролиза образуется большое количество ароматических углеводородов, таких как бензол, толуол и ксилол. С помощью растворителей на основе эфиров растительного масла можно сократить концентрацию бензола, толуола и ксилола до 75%. Ещё одним положительным эффектом этих растворителей является уменьшения неприятного запаха в процессе изготовления форм и стержней.

Присадки.

Кроме растворителей в смолы добавляются органические силаны. Они добавляются в компонент А (резолфенол). Эти соединения служат для сшивки полимеров. Это приводит к увеличению начального и конечного предела прочности, а также позволяет снизить содержание связующих композиций в стержневой смеси и повысить водостойкость стержней.

Применяемое количество силана крайне незначительно и составляет 0,002% весовых.

Эмиссия и запах.

Для соблюдения возросших требований к охране окружающей среды было выполнено множество разработок, которые помогают предотвратить выделение вредных веществ и неприятного запаха. Уменьшение содержания в смоле свободного фенола и формальдегида было первым шагом на этом пути.

Благодаря применению эфиров растительного масла в качестве растворителя достигается дополнительное уменьшение вредных веществ и неприятного запаха. Таким образом, удалось значительно уменьшить эмиссию бензола, толуола и ксилола в процессе изготовления форм и стержней и при заливке.