

# 粘土砂铸造除尘灰改性热硬化水玻璃砂

李倩倩, 龚小龙, 胡胜利, 刘鑫旺, 樊自田

(华中科技大学材料科学与工程学院, 材料成型与模具技术国家重点实验室, 湖北武汉 430074)

**摘要:** 为实现铸造除尘灰的回收利用, 尝试将不同粒径和含量的粘土砂铸造除尘灰用于热硬化水玻璃砂改性, 取得了初步效果。结果表明: 铸造除尘灰作为改性剂能够提高水玻璃砂的24 h抗压强度, 并降低水玻璃砂的残留强度; 当铸造除尘灰粒径约为25  $\mu\text{m}$ , 总加入量为原砂重的0.9%时, 水玻璃砂具有较好的综合性能, 其24 h抗压强度为1.42 MPa, 残留强度为0.23 MPa。

**关键词:** 铸造除尘灰; 水玻璃砂; 热硬化; 残留强度

粘土砂铸造生产过程中(包括混砂、造型和落砂等)会产生大量微粉固体废弃物<sup>[1]</sup>, 其主要成分为煤粉和粘土矿物<sup>[2-3]</sup>, 通过除尘器收集的铸造除尘灰粉状颗粒, 平均粒径通常小于100  $\mu\text{m}$ , 且大量的铸造除尘灰的处理方法是丢弃或填埋, 对环境产生了较大的污染<sup>[4]</sup>。

随着社会对环保的重视, 国内外铸造行业从业者逐渐考虑使用无机粘结剂(如水玻璃粘结剂)代替树脂类有机粘结剂来完成铸造型芯的制备。水玻璃粘结剂具有无色无毒无味的特性, 但使用水玻璃粘结剂混制的水玻璃砂溃散性不理想, 再生回用难度大的问题一直未能得到很好的解决<sup>[5]</sup>。王生新等研究发现粘土矿物有利于水玻璃砂的粘结固化<sup>[6]</sup>, 而许珊珊等发现煤粉能够提高水玻璃砂的常温强度<sup>[7]</sup>。

为有效利用铸造除尘灰, 考虑使用铸造除尘灰作为热硬化水玻璃砂改性剂, 实现铸造除尘灰的回收利用。本研究研究了铸造除尘灰对热硬化水玻璃砂性能的影响, 得出了性能较佳的材料配比方案。

## 1 试验设备及方案

### 1.1 试验材料和仪器

试验原材料水玻璃模数为2.12, 波美度为49.5, 密度为1.522  $\text{g}/\text{cm}^3$ , 原砂使用50~100目的大林擦洗砂, 铸造除尘灰来自浙江某粘土砂铸造企业。采用分级筛选的方法对铸造除尘灰进行分级, 获得平均粒径分别为100  $\mu\text{m}$ 、50  $\mu\text{m}$ 和25  $\mu\text{m}$ 的铸造除尘灰。采用SWY液压强度仪测试圆柱样砂型的抗压强度, 使用马弗炉高温加热测试试样残留强度。采用电子显微镜(ESEM, Quanta200, FEI, Holland)观察圆柱试样显微形貌, 表面元素成分分析采用扫描电镜附带的EDAX能谱仪。

### 1.2 圆柱试样的制备及强度测定

将原砂以及一定量的铸造除尘灰改性剂均匀混合后, 加入占砂重2.3%的水玻璃继续混匀, 出砂后制作成圆柱试样( $\Phi 30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ )。为了控制试验条件一致, 采用烘干箱加热型砂试样。对试样采取二次加热的方式硬化, 首先将模具连同试样放入烘干箱中在150  $^{\circ}\text{C}$ 下加热2 min, 一次加热结束脱模, 在150  $^{\circ}\text{C}$ 下再次加热2 min, 加热完毕在实验室环境下放置1 h、4 h、24 h并测试其抗压强度。在实验室环境下固化24 h后将试样放入升温至800  $^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中, 保温30 min后随炉冷却至常温, 测试其抗压强度为残留强度。

作者简介:

李倩倩(1996-), 女, 硕士生, 研究方向为绿色铸造材料的利用。电话: 18202788591, E-mail: 2820837727@qq.com

通讯作者:

樊自田, 男, 教授。电话: 027-87540094, E-mail: fanzt@hust.edu.cn

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

11-1403-04

收稿日期:

2021-10-28 收到初稿,

2022-02-22 收到修订稿。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 铸造除尘灰颗粒特征

图1为粘土砂铸造除尘灰的微观形貌,表1为图1b中标注部位能谱分析结果,表2为粘土砂铸造除尘灰的XRF测试结果。从图1和表1可知,铸造除尘灰颗粒尺寸约为100  $\mu\text{m}$ ,表面比较粗糙,铸造除尘灰中主要元素为C、O、Si、Al、Mg,其中C元素来源于煤粉,O、Si、Al、Mg元素来源于粘土矿物,同时可观察到大部分煤粉颗粒表面包裹着一层粘土矿物,以连生体状态存在。煤粉表面的粘土矿物呈现多孔和疏松的形态,而且部分细小粘土矿物分散在连生体颗粒周围。图2为铸造除尘灰颗粒的特征示意图,粘土矿物与煤粉

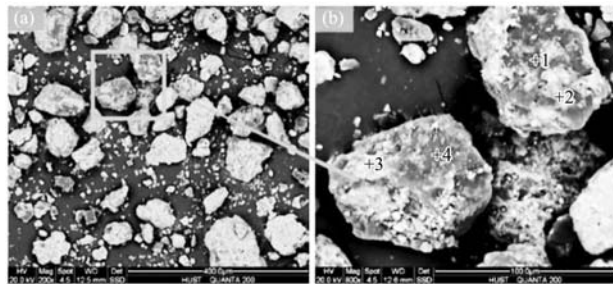


图1 铸造除尘灰的微观形貌

Fig. 1 Morphology of the foundry dust

表1 铸造除尘灰的能谱分析结果

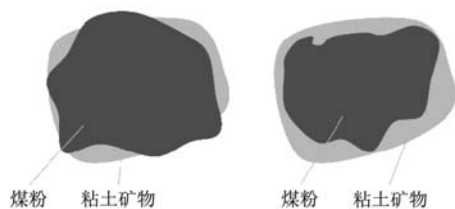
Table 1 Energy spectrum analysis results of the foundry dust

元素	1	2	3	4	原子分数/%
C	90.31	48.46	43.74	85.42	
O	8.56	31.47	13.27	12.20	
Na	0.33	1.27	0.64	0.37	
Mg	0.03	1.10	1.22	0.16	
Ca	0.27	1.40	1.13	0.15	
Al	0.19	3.94	6.99	0.37	
Si	0.30	12.36	33.01	1.33	

表2 铸造除尘灰的X射线荧光光谱测试结果

Table 2 XRF test results of foundry dust

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	C	其他	w <sub>B</sub> /%
36.89	13.19	3.00	7.40	2.04	1.35	34.42	1.73	



(a) 粘土矿物包裹部分煤粉 (b) 粘土矿物包裹全部煤粉

图2 铸造除尘灰颗粒特征示意图

Fig. 2 Characteristics of the foundry dust particle

颗粒主要有(a)、(b)两种结构形式,表现为粘土矿物部分或全部包裹煤粉颗粒<sup>[2]</sup>。另外,由表2可知,粘土砂铸造除尘灰主要由煤粉和粘土矿物组成,其中煤粉含量为34.42%。

### 2.2 铸造除尘灰含量对水玻璃砂强度的影响

图3为铸造除尘灰含量对水玻璃砂常温抗压强度的影响。从图3中可以看出,随着铸造除尘灰(平均粒径100  $\mu\text{m}$ )含量的增加,水玻璃砂的1 h强度逐渐增加,表明铸造除尘灰可提高水玻璃砂的初期强度,从而更有利于脱模。但随着铸造除尘灰含量的增加,水玻璃砂的24 h强度先增加后降低,在铸造除尘灰含量为0.9%时水玻璃砂强度最高,为1.05 MPa。而未加铸造除尘灰改性的水玻璃砂的24 h强度仅为0.481 MPa。

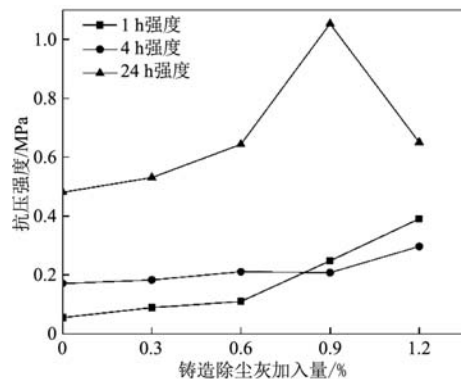


图3 铸造除尘灰含量对水玻璃砂常温抗压强度的影响

Fig. 3 Influence of the content of foundry dust on the room temperature compression strength of sodium silicate sand

铸造除尘灰中的粘土矿物具有多孔和疏松结构,能吸收水分,可促进水玻璃失水硬化。随着铸造除尘灰含量的增加,水玻璃砂的1 h、4 h强度不断增大。另外,铸造除尘灰中的镁离子和钙离子能够与水玻璃发生络合作用,促进水玻璃凝胶<sup>[8]</sup>,有利于水玻璃砂强度的提高。当铸造除尘灰含量过多时,较多的粘土矿物和煤粉消耗了较多的水玻璃,使得与原砂粘结的有效水玻璃含量减少,导致24 h抗压强度降低。

### 2.3 铸造除尘灰粒径对水玻璃砂强度的影响

图4为铸造除尘灰粒径对水玻璃砂常温强度的影响。由图4可知,随着铸造除尘灰粒径的减小,水玻璃砂常温抗压强度逐渐增加。当铸造除尘灰平均粒径为100  $\mu\text{m}$ 时,其1 h强度为0.16 MPa,24 h强度为1.11 MPa;而平均粒径为25  $\mu\text{m}$ 时,其1 h强度和24 h强度分别为0.41 MPa和1.42 MPa;与平均粒径为100  $\mu\text{m}$ 的铸造除尘灰相比,其1 h强度和24 h强度分别提高了156.2%和27.9%。铸造除尘灰的粒度越细,其与水玻璃的接触面积越大,铸造除尘灰颗粒能更好地填充于水玻璃和砂粒之间,铸造除尘灰的改性效果越明显,水玻璃砂的

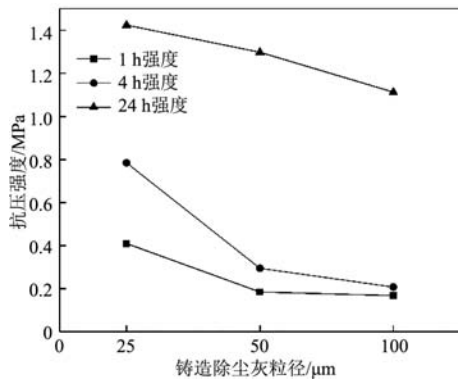


图4 铸造除尘灰粒径对水玻璃砂常温抗压强度的影响

Fig. 4 Influence of the particle size of foundry dust on the room temperature compression strength of sodium silicate sand

强度越高。

许多学者对微硅粉作为热硬化水玻璃砂改性剂进行了大量的研究,微硅粉因其尺寸小、表面积大,可促进水玻璃失水硬化,在相邻的硅微粉颗粒、砂粒和水玻璃之间形成一种新的三维网络状硅酸钠结构,能够提高水玻璃砂强度<sup>[9-11]</sup>。但微硅粉由于没有促进水玻璃砂溃散的成分,导致其残留强度较高。由上述试验结果可知,铸造除尘灰可以提高水玻璃砂的常温强度,同时铸造除尘灰中含有煤粉,能够降低水玻璃砂的残留强度。将平均粒径为25  $\mu\text{m}$ 的铸造除尘灰与平均粒径为13  $\mu\text{m}$ 的微硅粉分别作为热硬化水玻璃砂改性剂,对比研究水玻璃砂的常温强度和残留强度,结果如表3所示。

由表3可知,铸造除尘灰改性的水玻璃砂的常温强度高,微硅粉改性的水玻璃砂常温强度,而残留强度低于微硅粉改性的水玻璃砂残留强度,铸造除尘灰改性的水玻璃砂24 h强度为1.42 MPa,残留强度为0.23 MPa,微硅粉改性的水玻璃砂24 h强度为1.33 MPa,残留强度为0.83 MPa。

表3 水玻璃砂的常温抗压强度和残留强度  
Table 3 Room temperature compression strength of the sodium silicate sand MPa

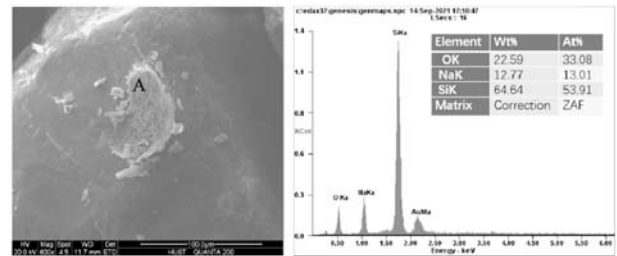
改性剂	1 h抗压强度	4 h抗压强度	24 h抗压强度	残留强度
铸造除尘灰	0.41	0.78	1.42	0.23
微硅粉	0.06	0.39	1.33	0.83

铸造除尘灰改性的水玻璃砂的残留强度显著低于微硅粉改性的水玻璃砂残留强度,其原因是铸造除尘灰中煤粉的含量较高(25%~35%),其在较高的温度下会燃烧、分解,破坏水玻璃粘结剂膜,使得水玻璃砂的残留强度降低。而且除尘灰中含有的熔点较高的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有低的线膨胀系数,当水玻璃熔融后冷却凝结时产生了沿除尘灰颗粒的裂纹,进一步降低水玻璃砂的残留强度<sup>[12]</sup>。对比分析结果可知铸造除尘灰作为热硬化水玻璃砂改性剂改性效果优于微硅粉。

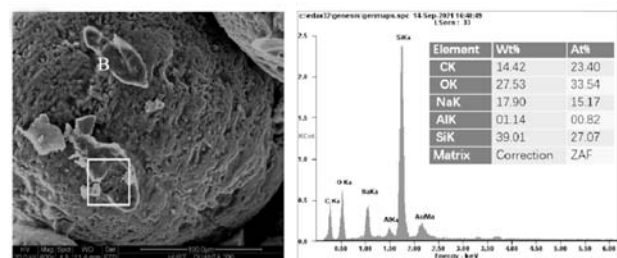
## 2.4 水玻璃砂微观形貌分析

图5为水玻璃砂的24 h强度试样粘结桥断口的微观形貌和能谱结果,图5a、b为未改性的水玻璃砂样的微观形貌和能谱结果。由图5a可以看出,水玻璃砂粘结桥断口有较多开裂的部分,边界较浅,粘结桥易于断开;由图5b能谱结果可知,水玻璃砂粘结桥断口检测到的元素主要有O、Si、Na,其来源是水玻璃粘结剂。

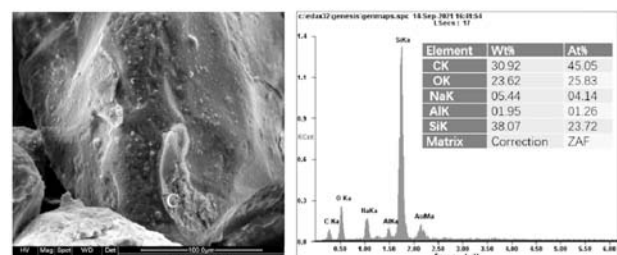
图5c、d和图5e、f分别为平均粒径100  $\mu\text{m}$ 和25  $\mu\text{m}$ 铸造除尘灰改性的水玻璃砂样的微观形貌和能谱结果,改性剂加入量均为砂重的0.9%。由图5c、e可以看出,相比于未改性水玻璃砂样粘结桥断口,水玻璃粘结桥断口边界较深、轮廓清晰;由图5d、f能谱结果可知,水玻璃砂粘结桥断口检测到的元素主要有O、Si、Na、Al、C,其中C、Al等元素来自于铸造除尘灰,Na元素来自水玻璃粘结剂。说明粘结桥中存在除尘灰成分,水玻璃粘结剂和铸造除尘灰颗粒混合形成粘结桥,水玻璃在铸造除尘灰中的粘土矿物表面吸附形成团粒,团粒不断失水缩聚形成晶质粘土矿物和非晶质硅酸盐凝胶共存的网络结构产物<sup>[6]</sup>,有利于水玻璃砂常

(a) 未改性水玻璃砂样  
粘结桥断口

(b) A区能谱分析

(c) 100  $\mu\text{m}$ 铸造除尘灰改性  
水玻璃砂样粘结桥断口

(d) B区能谱分析

(e) 25  $\mu\text{m}$ 铸造除尘灰改性  
水玻璃砂样粘结桥断口

(f) C区能谱分析

图5 水玻璃砂样粘结桥断口的微观形貌和能谱结果

Fig. 5 Morphology of the sodium silicate sand and result of the energy spectrum



温强度的提高。

从图5c中可观察到部分水玻璃粘结桥断口存在较大缺口(方框所示),造成上述现象的原因是较大的铸造除尘灰颗粒直接被包裹在粘结桥中,使得其周围的水玻璃粘剂膜变薄,容易断开,导致铸造除尘灰的改性效果减弱。当铸造除尘灰颗粒粒径减小时,较细的铸造除尘灰颗粒更容易与水玻璃混合形成更为致密的粘结桥且不会割裂粘结桥,如图5e,铸造除尘灰改性效果更好,水玻璃砂样强度更高。

### 3 结论

(1) 粘土砂铸造除尘灰的主要成分为粘土矿物和煤粉,其中煤粉被粘土矿物包裹,以连生体的形式存在,而且煤粉表面的粘土矿物呈现多孔和疏松的形态。

(2) 铸造除尘灰作为热硬化水玻璃砂改性剂能提高水玻璃砂抗压强度,随着除尘灰含量的增加,水玻璃砂的强度先增加后降低,在铸造除尘灰平均粒径为100 μm,含量为原砂的0.9%时,水玻璃砂强度最高,达到1.05 MPa。

(3) 铸造除尘灰的粒径越小,水玻璃砂的强度越高,当平均粒径为25 μm,含量为0.9%时,水玻璃砂的性能最优,1 h强度为0.41 MPa,24 h强度为1.42 MPa,800 °C残留强度为0.23 MPa。铸造除尘灰中的煤粉在高温下燃烧、分解,破坏水玻璃粘剂膜,使其残留强度降低。

(4) 微观分析表明,粒径细小的铸造除尘灰颗粒能够较好地融入水玻璃并与其混合形成致密的粘结桥,提高了水玻璃砂的常温强度。

#### 参考文献:

- [1] PARK C, KIM B, YU Y. The regeneration of waste foundry sand and residue stabilization using coal refuse [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 203-204: 176-182.
- [2] 龚小龙, 胡胜利, 樊自田, 等. 铸造固体废弃物再生利用技术新进展 [J]. 中国铸造装备与技术, 2021, 56(1): 36-46.
- [3] 杨致远, 龚小龙, 樊自田, 等. 粘土砂铸造中除尘灰的浮选分离煤粉的研究 [J]. 铸造, 2021, 70(2): 214-218.
- [4] 冯胜山. 我国铸造行业废弃物减排现状及技术对策 [J]. 中国铸造装备与技术, 2009(5): 1-8.
- [5] 周静一. 国内外水玻璃无机粘结剂在铸造生产中的应用及最新发展 [J]. 铸造, 2012, 61(3): 237-245.
- [6] 王生新, 吕擎峰, 王得楷, 等. 水玻璃固化黏土矿物的试验研究 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(7): 2656-2662.
- [7] 许珊珊. 复合硬化改性水玻璃的制备及硬化工艺 [D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2018.
- [8] 赵娟, 戴彩丽, 汪庐山, 等. 水玻璃无机堵剂研究 [J]. 油田化学, 2009, 26(3): 269-272.
- [9] 忻方海, 刘伟华, 宋来, 等. 一种铸造用抗吸湿型无机粘结剂的研究 [J]. 现代铸铁, 2020, 40(6): 53-55.
- [10] 李延海, 尹绍奎, 刘加军, 等. 微硅粉对热空气硬化水玻璃砂的作用及其分析 [J]. 铸造, 2018, 67(3): 245-247.
- [11] ZARETSKIY L. Microsilica in sodium silicate bonded sands [J]. International Journal of Metalcasting, 2019, 13(1): 58-73.
- [12] 张明. 铸造用复合改性水玻璃粘结剂的试验研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2019.

## Modification of the Thermo-Hardening Sodium Silicate Sand by Clay Sand Foundry Dust

LI Qian-qian, GONG Xiao-long, HU Sheng-li, LIU Xin-wang, FAN Zi-tian

(State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, Hubei, China)

#### Abstract:

In order to realize the recycling and utilization of foundry dust, the clay sand foundry dust with different particle size and content was used to modify the thermo-hardening sodium silicate sand, and preliminary results were obtained. The results revealed that as a modification, the foundry dust can actually promote the 24 h compression strength of the sodium silicate sand, and decrease its residual strength. When the particle diameter of foundry dust is 25 μm and the addition is 0.9% of the weight of the sand, the sodium silicate sand has superior mechanical properties, whose 24 h compression strength reaches 1.42 MPa and residual strength reaches 0.23 MPa.

#### Key words:

foundry dust; sodium silicate sand; thermo-hardening; residual strength