

# 磷酸盐粘结剂旧砂热法再生的研究

王辛<sup>1, 2</sup>, 张友寿<sup>1, 2</sup>, 夏露<sup>1, 2</sup>, 王超<sup>1, 2</sup>, 骆志鹏<sup>1, 2</sup>

(1. 湖北工业大学材料与化学工程学院, 湖北武汉 430068; 2. 绿色轻工材料湖北省重点实验室, 湖北武汉 430068)

**摘要:** 通过加热结合机械摩擦的方法对磷酸盐无机粘结剂自硬砂进行再生回用研究, 探究再生砂使用时型砂脱模时间、砂型强度、存放稳定性等综合性能。结果表明, 不同温度处理再生砂在回用过程中的固化速度均快于全新砂, 但温度不同, 硬化速度有所不同; 不同温度处理再生砂砂样的抗拉强度差距较小且与新砂相当, 但抗压强度差距较明显, 而且明显高于全新砂; 再生砂制备的砂型在常湿环境和高湿环境的存放稳定性均优于全新砂制备的砂型; 经过循环使用再生砂发现, 随着循环次数的增加, 型砂性能并未出现恶化, 依然具有较好的回用性, 分析认为再生砂的上述这些性能与旧砂中的残留粘结产物和后续粘结剂之间发生反应形成更稳定结构具有密切关系。

**关键词:** 磷酸盐无机粘结剂; 再生回用; 固化速度; 砂型强度; 存放稳定性

在铸造业中, 大多数的铸件是以砂型铸造进行生产的, 在铸造生产过程中产生了大量的废砂。我国作为铸造大国, 每年的铸件产量都在提高, 居世界铸件产量的榜首。大量的铸造废砂残留的有害成分会进一步污染周边的生态环境<sup>[1-2]</sup>。在铸造粘结剂方面, 能代替传统有机树脂的新型环保的无机铸造粘结剂有较大的优势。磷酸盐粘结剂作为一种无机粘结剂, 有着绿色环保、无毒、无味、无公害、强度高及溃散性好、浇注出的铸件质量好等优点, 完全符合当前提倡绿色高效节能的工业发展形势的要求<sup>[3]</sup>。但目前来说, 关于磷酸盐粘结剂旧砂再生的相关研究较少。为了发挥磷酸盐粘结剂砂型的良好性能, 对磷酸盐粘结剂砂芯再生进行研究成为必要。

旧砂再生方法主要有热法再生、干法再生、湿法再生、化学再生。热法再生就是利用高温将旧砂表面可燃的旧粘结膜燃烧或者改性后经机械摩擦使之容易去除, 使砂粒恢复至原来形貌的再生方法<sup>[4]</sup>。本文主要对磷酸盐粘结剂旧砂热法再生进行相关研究, 同时对试验结果进行了一些分析。

## 1 试验材料、设备及方法

### 1.1 试验材料

试验采用吹气硬化磷酸盐废旧砂、自制的代号为34T15磷酸盐粘结剂、硅烷偶联剂KH-550、质量分数为33.3%的柠檬酸水溶液等。

### 1.2 试验设备

XR714-2烘干箱、带风选装置的破碎再生机、SSD电磁微震筛砂机、SHY混砂机、YM-100L-1600空气压缩机、STX-Ⅰ无热吸附式空气干燥机、“8”字标准型砂抗拉式样模具、Φ50 mm × 50 mm的圆柱形模具、Φ30 mm × 30 mm的圆柱形模具、LZM-15Z气体流量计、EXTECH RH390 精密温湿度仪、XQY-II智能型砂强度机、SWY-2数显式液压万能强度试验机等。

### 1.3 试验方法及混砂方案

热法再生是将旧砂简单破碎使大块变成小块后, 放在烘干箱100 ℃、200 ℃、

作者简介:

王辛(1996-), 女, 硕士生, 主要从事铸造造型材料研究工作。E-mail: 592877780@qq.com

通讯作者:

张友寿, 男, 教授。电话: 13554500817, E-mail: youshou3114@sina.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)07-0883-05

收稿日期:

2021-11-24 收到初稿,  
2022-01-06 收到修订稿。

300 ℃、400 ℃、500 ℃中保温30 min，自然冷却到室温，再进行机械碰撞摩擦再生后，再用SSD电磁微震筛砂机过筛、风选装置风选至基本无灰尘后，即可得到50/100目再生砂。

混砂方案：再生砂，自制粘结剂34T15加入量为2.5%，硅烷偶联剂（KH-550）加入量0.6%，柠檬酸水溶液（浓度为33.3%）加入量0.5%，均为占砂量。手工填砂制样。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 再生砂的脱模时间

为了验证再生砂中残留物对型砂性能的影响，需要进行一些主要性能的研究。例如固化速度，用脱模时间间接反映。本研究磷酸盐砂采用吹空气辅助自硬化。一般规定，当型砂的抗压强度增长到0.14 MPa时所经历的吹气时间为脱模时间。试验时，将混制好的型砂经过吹气硬化制成 $\Phi 50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 圆柱形标准抗压强度试样。每组制三个样，测即时抗压强度，并取其平均值。吹气时空气流量： $(8 \pm 1) \text{ m}^3/\text{h}$ 。环境温度：17~22 ℃，RH 44%~65%。

由表1可知，新砂、100 ℃再生砂、500 ℃再生砂吹气时间为50 s制样时，即时抗压强度达不到0.14 MPa，而吹气时间为55 s时，即时抗压强度达到了0.14 MPa；200 ℃再生砂、300 ℃再生砂、400 ℃再生砂吹气时间45 s时即时抗压强度达不到0.14 MPa，而吹气时间为50 s时，即时抗压强度达到了0.14 MPa。因此，新砂、100 ℃再生砂、500 ℃再生砂的脱模时间是55 s，200 ℃再生砂、300 ℃再生砂、400 ℃再生砂的脱模时间是50 s，可见不同处理状态的砂子其型砂的硬化速度不同。

表1 不同温度处理自硬再生砂吹气时间与抗压强度的关系  
Table 1 Relationship between blowing time and compressive strength of self-hardening recycled sand at different temperatures

砂类型	吹气时间/s	即时抗压强度/MPa
新砂	55	0.166
	50	0.110
100 ℃再生砂	55	0.197
	50	0.134
200 ℃再生砂	50	0.150
	45	0.132
300 ℃再生砂	50	0.148
	45	0.133
400 ℃再生砂	50	0.155
	45	0.127
500 ℃再生砂	55	0.150
	50	0.132

已有研究表明，型砂中存在的能吸水的物质一定程度上能使固化速度加快，例如旧的残留粘结膜，在新的粘结剂加入时，能从粘结剂中吸水，促进粘结剂固化。新砂脱模时间较长可能是因为原砂灰分少，也不存在旧粘结膜，即吸水物质较少，因此固化速度较慢；100 ℃再生砂则是因为100 ℃处理的旧粘结膜仍残留一定的自由水，而且旧粘结膜具有一定的吸水性，在加入新的粘结剂之前已有较多的水，所以100 ℃处理的旧砂水分相对较多，从而降低了其型砂固化速度；500 ℃再生砂则是因为经过较高温度处理后，原来存在的吸水物质可能部分陶瓷化了，其吸水性遭到破坏，从而降低了其型砂固化速度。可见，旧砂处理温度太低或太高都不利于促进型砂的固化速度。

### 2.2 再生砂的抗拉强度

每组制4个“8”字样，在自然状态下存放24 h后测固化强度。环境温度：20~27 ℃，RH 44%~66%。不同处理条件砂子的24 h抗拉强度见图1。

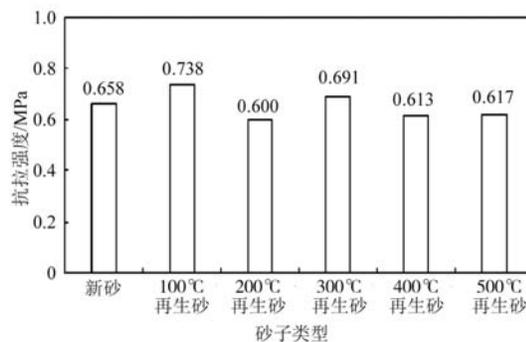


图1 新砂与不同温度处理再生砂抗拉强度的对比

Fig. 1 Comparison of tensile strength between new sand and recycled sand at different temperatures

由图1可知，100 ℃再生砂抗拉强度稍高，由于再生处理温度较低，强度偏高可能与旧砂中残留的粘结剂仍然有效有关，从而与后续粘结剂效果进行了叠加，其他几种情况砂的强度都在0.6~0.69 MPa。总体来说，不同再生处理温度对砂型强度的影响不显著。

### 2.3 再生砂型砂的可使用时间

可使用时间是指混砂后至型砂能用以制作出合格砂型（芯）的时间<sup>[5]</sup>。可使用时间较长对生产的节拍要求不是很高，型砂可以得到充分利用，便于组织生产。型砂的可使用时间采用强度下降法测试。将混制好的型砂，每隔一定时间制作一组 $\Phi 30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 圆柱体标准抗压强度试样，在规定的温度和湿度下放置24 h后，测定其抗压强度，给出时间与强度的关系曲线。随着时间增加、强度下降，从曲线上查出强度下降20%时所对应的时间，即为可使用时间<sup>[6]</sup>。环境温度湿

度: 14~19 ℃, RH 35%~55%。型砂存放时间与抗压强度的关系如图2所示。曲线越平坦, 表明砂样强度下降缓慢, 型砂的可使用时间越长。

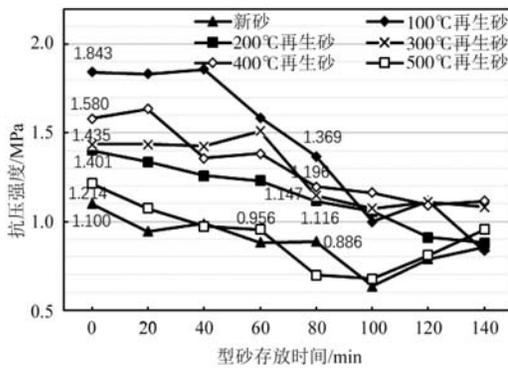


图2 型砂存放时间与24 h抗压强度的关系

Fig. 2 Relationship between storage time and 24 h compressive strength of the sand

由图2可知, 新砂首次制样的抗压强度为1.1 MPa, 下降20%之后是0.88 MPa, 故型砂的可使用时间是80 min; 100~500 ℃再生砂的首次制样的抗压强度分别为1.843 MPa、1.401 MPa、1.435 MPa、1.58 MPa、1.214 MPa, 下降20%之后强度分别是1.474 MPa、1.121 MPa、1.148 MPa、1.264 MPa、0.971 MPa, 对应的可使用时间分别为80 min、80 min、80 min、80 min、60 min。

可见, 除500 ℃再生砂可使用时间稍短以外, 其他不同处理所得再生砂型砂可使用时间均为80 min左右。由图2发现, 新砂和500 ℃再生砂再存放更长时间后制样强度又有提升, 说明其可使用时间更长, 其原因尚不清楚。这里型砂的可使用时间所得到的结果与上面不同型砂的脱模时间的结论基本是一致的, 新砂由于存在的吸水物质较少, 硬化较慢, 可使用时间较长; 再生砂残留的旧粘膜对后续新加粘剂具有一定的吸水作用, 能提高固化速度, 故型砂的可使用时间较短; 处理温度较高的再生砂残留粘膜吸水性被破坏, 故其型砂也有较长的可使用时间。但不同处理温度再生砂残留的残留粘膜吸水性有一定的差别, 故表现出在硬化速度上有差异。

虽然旧砂的可使用时间与新砂相比要短一些, 但从绝对强度看, 各种型砂在存放时间长达140 min (大于2 h) 的情况下, 仍然具有较高的强度 (从图2看, 均大于0.8 MPa), 因此, 磷酸盐型砂长期存放仍然能制出合乎要求的砂型, 这是传统树脂砂所不具备的性能。

另外, 还发现在其他条件相同的情况下, 旧砂制样强度普遍比新砂高, 这可能与旧砂制样的抗吸湿性较强有关。由于试样强度是在硬化24 h后测得的, 其间受到环境湿度的影响, 旧砂制样能形成更稳定的结构, 故表现出强度较高, 下面的试验可进一步说明这

种差异。

## 2.4 再生砂制样在常湿环境下的存放稳定性

制备标准抗拉“8”字试样若干个, 当试样硬化脱模后在试验室自然环境下分别存放24 h、48 h、72 h、96 h后, 再测试试样的抗拉强度, 每次测5个试样, 去掉最大和最小, 剩余3个取平均值, 强度分别记为 $\sigma_{24}$ 、 $\sigma_{48}$ 、 $\sigma_{72}$ 、 $\sigma_{96}$ 。环境温度: 20~27 ℃, RH 45%~65%。

存放稳定性用抗拉强度的波动幅度 $\eta$  (表2) 来衡量。 $\eta$ 越小, 说明砂样的存放稳定性越好。其计算公式为:

$$\eta = \frac{(\sigma_{24}, \sigma_{48}, \sigma_{72}, \sigma_{96})_{\max} - (\sigma_{24}, \sigma_{48}, \sigma_{72}, \sigma_{96})_{\min}}{(\sigma_{24}, \sigma_{48}, \sigma_{72}, \sigma_{96})_{\max}} \times 100\% \quad (1)$$

由表2可知,  $\eta$ 波动幅度从小到大的顺序为100 ℃再生砂、300 ℃再生砂、400 ℃再生砂、500 ℃再生砂、200 ℃再生砂、新砂。显然, 100 ℃再生砂砂样的存放稳定性最好, 其次是300 ℃再生砂、400 ℃再生砂、500 ℃再生砂、200 ℃再生砂, 新砂的存放稳定性是最差的。这里的结论与图2中的结果是一致的。

表2 新砂与不同加热温度再生砂存放稳定性的对比  
Table 2 Comparison of storage stability between new sand and reclaimed sand at different heating temperatures

砂别	抗拉强度/MPa				$\eta/\%$
	24 h	48 h	72 h	96 h	
新砂	0.658	0.652	0.573	0.442	32.9
100 ℃再生砂	0.738	0.779	0.765	0.721	7.5
200 ℃再生砂	0.600	0.652	0.584	0.473	27.5
300 ℃再生砂	0.691	0.696	0.730	0.780	11.4
400 ℃再生砂	0.613	0.701	0.545	0.606	22.2
500 ℃再生砂	0.617	0.611	0.636	0.822	25.6

再生砂制样的存放稳定性普遍比新砂的存放稳定性好, 可能是因为再生砂的残留或破碎的粘膜与新粘剂、辅料相互作用形成的新的粘膜结构更稳定。100 ℃再生砂的存放稳定性较好, 其次是300 ℃、400 ℃、500 ℃和200 ℃再生砂。随着加热温度的提高, 再生砂的残留粘膜较干, 水分含量较低, 与粘剂、辅料相互作用消耗水分也多一些, 反应速度也会快一些, 产生了一定数量的裂纹, 形成的新粘膜结构越来越疏松, 增加了与空气的接触面积, 从而其砂样存放稳定性会随着加热温度的提高而有所降低。

## 2.5 再生砂在高湿环境下的抗吸湿性

标准“8”字试样固化24 h, 测试其终强度, 然后考察其在RH80%的湿度环境下存放一定时间的强度变化。每次制20个样, 取出五个测24 h抗拉强度, 其余分别测在RH80%环境下存放4 h、8 h、24 h后的抗拉强

度。图3是在RH80%下存放不同时间后试样的强度，0 h的强度是固化强度。用强度下降率来表示强度下降的幅度，如图4所示。

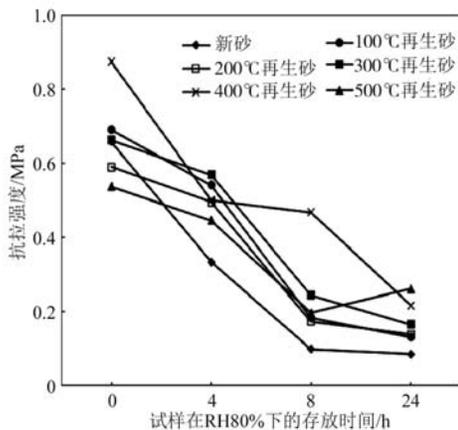


图3 存放时间对砂样抗拉强度的影响

Fig. 3 Effect of storage time on tensile strength of the sand sample

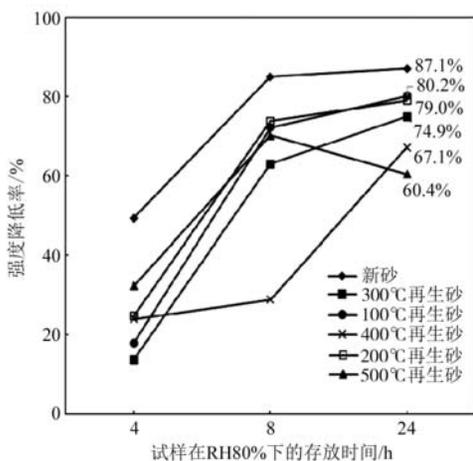


图4 存放时间对砂样抗拉强度下降率的影响

Fig. 4 Effect of storage time on the decrease rate of tensile strength of the sand sample

由图3可知，在RH80%环境下，各种情况下的砂样，强度均有较大的下降。从图4强度降低率看出，试样在RH80%下存放8 h时，新砂砂样的强度降低率最高，抗吸湿性较差；其他不同再生处理温度的旧砂制样强度降低率都比新砂的小。另外，随着旧砂再生处理温度的提高，在高湿环境下其砂样强度降低率越来越低，抗吸湿性越来越好。这与旧砂残留物质与新粘结剂形成更稳定的新粘结膜有一定关系。不同处理温度的旧砂稳定结构和数量有一定差异，故其抗吸湿性也有一定差别，其机理还有待于进一步研究。

## 2.6 旧砂循环再生次数

选用300 °C的加热温度做循环再生次数的影响，

研究循环再生次数的增加对可使用时间的变化情况。分别将不同再生次数的再生砂制样，每隔20 min制作一组 $\Phi 30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 圆柱体标准抗压强度试样，在一定的温湿度下放置24 h后，测定其抗压强度，绘出时间与强度的关系曲线，再从曲线上查出强度下降20%时所对应的可使用时间。环境温湿度：5~10 °C，RH 35%~50%。循环次数与型砂可使用时间及抗压强度的关系如图5所示。“0”代表再生次数为0，即新砂，“1”、“2”、“3”、“4”、“5”分别代表再生一次、二次、三次、四次、五次。

由图5可知，新砂（即再生次数为0时）首次制样的抗压强度为1.773 MPa，下降20%之后是1.419 MPa，则型砂的可使用时间是140 min；再生次数为1次到5次的再生砂其型砂首次制样的抗压强度分别为2.034 MPa、2.202 MPa、2.134 MPa、2.143 MPa、2.073 MPa，下降20%之后强度分别是1.627 MPa、1.762 MPa、1.707 MPa、1.715 MPa、1.658 MPa，对应的可使用时间分别为100 min、100 min、120 min、120 min、140 min。

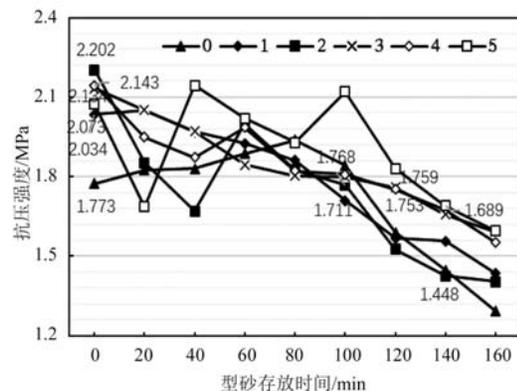


图5 不同再生次数的300 °C再生砂其型砂存放时间与24 h抗压强度的关系

Fig. 5 The relationship between storage time and 24 h compressive strength of the 300 °C recycled sand with different regeneration times

试验发现，随着再生次数的增加，强度都有一定程度的增加，例如一次再生砂比新砂的抗压强度高很多。但随着再生次数的增加，型砂会变得很粘，流动性相对较差。这是因为再生砂随着循环次数的增加，残留的旧粘结膜可能数量上有所增加，能从后续粘结剂吸收更多的水分，使反应速度加快，加上随着循环次数的增加，砂粒变细，从而使型砂流动性较差，型砂表现得越来越粘。

## 3 结论

(1) 再生旧砂对型砂的固化速度有明显影响，与新砂相比，再生砂更有利于加快型砂硬化速度。

(2) 再生砂型砂可使用时间均较长。经过不同温

度再生的旧砂虽然与首次制样强度比, 比新砂强度下降幅度较大一些, 但旧砂经过较长时间, 制样的绝对强度(不与首次制样强度对比)仍然较高, 能满足砂型强度的需要, 可见磷酸盐砂的这一特征明显优于传

统树脂砂。

(3) 在80%高湿环境下, 旧砂制样的强度降低率与新砂相比更小, 即形成的固化结构更稳定。

#### 参考文献:

- [1] 龙威, 樊自田. 铸造旧砂再生回用技术现状及进展 [J]. 中国铸造装备与技术, 2012 (2): 1-5.
- [2] HOLTZER M, DANKO R, KMITA A, et al. Environmental impact of the reclaimed sand addition to molding sand with furan and phenol-formaldehyde resin—a comparison [J]. Materials, 2020, 13 (19): 4395.
- [3] 张友寿. 磷酸盐无机铸造粘结剂研究 [D]. 武汉理工大学, 2007.
- [4] 杨天安. 酯硬化酚醛树脂合成工艺的优化及其旧砂再生工艺研究 [D]. 沈阳工业大学, 2019.
- [5] 刘栋. 热硬化磷酸盐无机粘结剂及其应用研究 [D]. 湖北工业大学, 2019.
- [6] 刘晓宏. 双组分CO<sub>2</sub>硬化碱性酚醛树脂粘结剂的研究 [D]. 沈阳工业大学, 2020.
- [26] 毛文龙, 赵禹凯, 王顺成, 等. 晶粒细化对铸造Al-3.2Si-0.8Mg合金流动性、力学性能和导热系数的影响 [J]. 材料导报, 2016, 30 (Z1): 85-88.

---

## Study on Recycling of Phosphate Binder Used Sand by Thermal Method

WANG Xin<sup>1,2</sup>, ZHANG You-shou<sup>1,2</sup>, XIA Lu<sup>1,2</sup>, WANG Chao<sup>1,2</sup>, LUO Zhi-peng<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, Hubei, China; 2. Hubei Provincial Key Laboratory of Green Light Industrial Materials, Ltd., Wuhan 430068, Hubei, China)

#### Abstract:

The regeneration and reuse of phosphate inorganic binder self-hardening sand was studied by heating combined with mechanical friction, and the comprehensive properties of sand stripping time, sand strength and storage stability were explored when recycled sand was used. The results showed that the curing rate of the recycled sand treated at different temperatures was faster than that of new sand in the recycling process, but the hardening rate varied with different temperatures. The tensile strength difference of the recycled sand at different temperatures was small and similar to that of new sand, but the compressive strength difference was obvious, which was significantly higher than that of the new sand. The storage stability of sand mold prepared with the recycled sand in the normal humidity environment and high humidity environment was better than that of the sand mold prepared with the new sand; it is found that with the increase of the number of cycles, the performance of the molding sand did not deteriorate, and it still had good reusability. The analysis showed that these properties of the recycled sand were closely related to the reaction between the residual bond products in the old sand and the subsequent binders to form a more stable structure.

#### Key words:

phosphate inorganic binder; recycling; curing rate; sand strength; storage stability