

MOKRÁ REGENERÁCIA SAMOTUHNÚCICH ZMESÍ SO SPOJIVOVÝM SYSTÉMOM NA BÁZE FENOLFORMALDEHYDOVEJ ŽIVICE

THE WET RECLAMATION OF THE SELF HARDENING MOULDING MIXTURES WITH THE PHENOLFORMALDEHYDE BONDING SYSTEM

Zuzana ADAMEKOVÁ

Autor: Ing. Zuzana Adameková
Pracovisko: Ústav výrobných technológií, Katedra zlievarenstva, Materiálovotechnologická fakulta STU
Adresa: Botanická 49, 917 24 Trnava
Telefón: : 421/918646036
E-mail: zuzana.adamekova@stuba.sk

Abstract

Tento článok prezentuje výsledky prác zameraných na regeneráciu samotuhnúcich zmesí typu STFE so spojivovým systémom na báze fenolformaldehydovej živice UMAFORM PF SL-ST vytvrdzovanej prídavkom Esterolu 2. V prvej etape prác sa vzorky zmesi podrobili vybraným štandardným skúškam formovacích zmesí na zistenie obsahu vody a vyplaviteľných látok podľa STN 721078. Tieto skúšky sa doplnili meraním tvrdosti vzoriek materiálu použitých foriem, ktoré boli po určitú dobu úplne ponorené do vody, a vzoriek z čerstvej zmesi. Ku skúškam obsahu vody a vyplaviteľných látok sa pripravili vzorky piesku S22, vzorky z čerstvej zmesi cca 1 hodinu po ukončení miešania a z materiálu použitých foriem, ktoré boli po odliatí skladované 3 mesiace v prostredí haly zlievarne s relatívnou vlhkosťou okolo 40%. Experimentálne práce ukázali, že daný spojivový systém po dlhodobom pôsobení vody podlieha degradácii a samotný polymér je možné z materiálu foriem prakticky úplne odstrániť v podobe vyplaviteľných látok alebo výluhov. Výsledky experimentálnych prác predstavujú východiskové poklady pre vyriešenie spôsobu regenerácie ostriva z STFE zmesí mokrým procesom.

The paper presents the results of the experiments oriented on the reclamation of the self-hardening moulding mixtures with the bonding system of STFE type based on the phenol-formaldehyde resin of PF ST type hardened by the addition of Esterol 2. At the first phase of experiments the mixture's samples were subjected to the selected standard moulding mixtures tests for establishing the water content and drifting substances according to STN 721078. These tests were complemented by hardness measurement of samples from the used mould's material, which were dipped into the water for certain period, and from the fresh mixture. For testing the water content and drifting substances we prepared the samples from the silica sand S22 from the fresh mixture taken 1 hour after blend finishing and from the used moulds' material, which were

stored three months after pouring in the casting house environment with the relative humidity of about 40%. The experiments showed that the moulds' material degrades after long-run acting of the water and the polymer can be taken from the mixture away as the drift substances or the leach. The results of the experiments underlie the solution for the sand reclamation from the STFE mixtures using the wet process.

Key words

mokr  regener cia, fenol-formaldehydov   ivica, formovacia zmes

wet reclamation, phenol-formaldehyde resin, moulding mixture

 vod

V minulosti sa chemicky spevňované zmesi (zmesi II. gener cie) používali preva ne na v robu jadier, ale v ostatnom období sa st le viac uplatňujú aj vo v robe samotných foriem [1]. V s časnosti sa v zlievarenskej praxi úspešne presadzujú samotuhnúce formovacie zmesi so spojivovým systémom na báze fenolformaldehydov ch  viv c vytvrdzovaných Esterolom v literatúre známe ako STFE zmesi. Základom spojivovej sústavy je alkalick y fenolick y rezol s hodnotou pH vyššou ako 7, u ktorého sú vod kov  atómy hydroxylovej skupiny nahraden  atómami alkalického kovu Ca, Na a pod. Druh  časť systému, ester je produktom reakcie kyseliny uhličitej a jedno- alebo viacmocn ho alkoholu [2]. Vytvrdzovacia reakcia prebieha dvojestupňovo, pričom najskôr dôjde k prvému zosieťovaniu, pri ktorom vzniká nestabiln  fenolick  živica, soli alkalických kovov a alkohol. K sekundárnemu vytvrdeniu potom dochádza úkonom tepla pri odlievani, kedy sa forma alebo jadro ešte viac spevnia a až v d' lšej fáze dôjde k rozkladu a rozpadu spojiva. Majú v hodn  technologick  zlievarensk  vlastnosti a nízky vývin zápachu, dymu a absenciu oxidu siričitého SO₂ v exhal toch pri odlievani. Samotn  živica je rozpustn  vo vode bez potreby organických rozp šťaadiel a prísad redukujúcich viskozitu, čo je prínosom pre hygienu práce. Ich širšie vyu ivanie však vyvoláva obavy z možných environmentlnych rizik spojených rovnako s regeneráciou ako aj s likvidáciou materiálu foriem a jadier po ich pou it . Napriek viacerým literárnym informáciám o možnosti regenerovania zmesi STFE autori upozorňujú na vysok  náklady, potrebu špeciálnych zariadení, hromadenie sa alkalických solí v cirkuluj com ostrive a produkovanie nebezpečného odpadu [3]. Práca sa orientuje na overenie možnosti ich recyklovania tzv. mokrým procesom a zneškodnenia spojivového systému biologickými prostriedkami.

Experimentálne práce a diskusia výsledkov

Pre experimentálne práce sa zvolil materiál zlievarenských foriem vyrobených zo samotuhnúcej zmesi typu STFE so spojivovým systémom na báze fenolformaldehydeovej  vive UMAFORM PF SL-ST vytvrdzovanej prídavkom Esterolu 2 (obr. 1). Formovacia zmes sa pripravuje v dávkach na kolesovom miesi i tak, že sa v prvej fáze sa such y kremi it y oceliarsky piesok S22 s vlhkosťou pod 0,5 % premiešava po dobu 2 minút so  ivicou a 1 minútu s vytvrdzovadlom. V praxi sa osvedčilo dávkovanie 2,5 l  vive a 0,67 l Esterolu na 97 kg piesku.

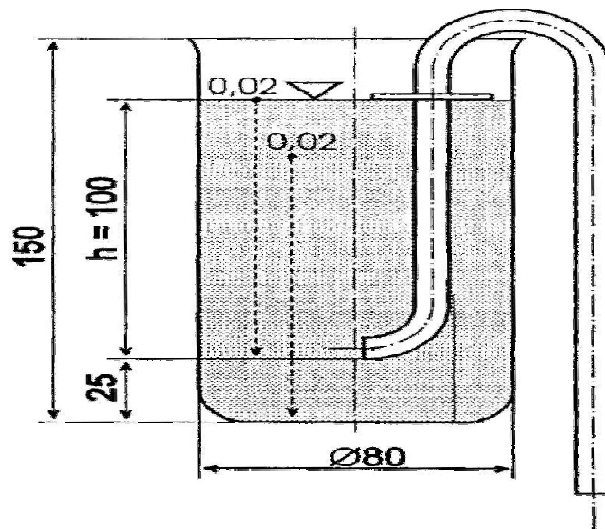
Takto pripravená formovacia zmes je spracovateľná pri teplote 20°C do 6 minút s úplným vytvrdením do 15 minút a pri teplote 25°C do 12 minút.

Literatúra neposkytla potrebné informácie o správaní sa polyméru daného spojivového systému v prostredí vody [2]. V prvej etape prác boli preto vzorky zmesi podrobené vybraným štandardným skúškam formovacích zmesí na zistenie obsahu vody a modifikovanej skúške obsahu vyplaviteľných látok v podmienkach podľa obr. 2. Tieto skúšky boli doplnené meraním tvrdosti vzoriek materiálu použitých foriem, ktoré boli po určitéj dobe úplne ponorené do vody, a vzoriek z čerstvej zmesi.

K skúškam obsahu vody a vyplaviteľných látok sa pripravili vzorky piesku S22, vzorky z čerstvej zmesi cca 1 hodinu po ukončení miešania a z materiálu použitých foriem, ktoré boli po odliatí skladované 3 mesiace v prostredí haly zlievarne s relatívnou vlhkosťou okolo 40%. Vzorky materiálu použitých foriem boli odobrané z miest foriem vzdialených od povrchu odliatku viac než 50 mm a rozdrvené na fragmenty s rozmermi 2 až 8 mm.



Obr. 1. Forma vyrobená z UMAFORM PF SL-ST



Obr. 2. Usporiadanie sedimentačného zariadenia

Skúška obsahu vody sa robila tak, že navážka 50 g zmesi alebo piesku sa po 2 hodinách sušenia v peci pri teplote $110 \pm 5^\circ\text{C}$ odvážila a z rozdielu hmotností sa určil obsah vody. Zisťovanie obsahu vyplaviteľných látok predpokladá prípravu navážky 50 g z predtým vysušenej zmesi pri teplote $110 \pm 5^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodín, zaliatie 200 ml vody s prídavkom 10 ml 1% roztoku hydroxidu sodného NaOH, var po dobu 10 minút a mixovanie po dobu 10 minút. Takýto postup sa použil iba v prípade piesku. Pri skúškach materiálu z použitých foriem sa zámerne upustilo od vstupného sušenia, varu a pridania NaOH, aby sa vylúčili ich možné dôsledky na spojivový systém, keďže takéto faktory sa počas skladovania nebudú uplatňovať a vzorky sa pri skúške podrobili iba mixovaniu, štandardnému postupu sedimentácie a záverečnému vysušeniu. Pri orientačných skúškach sa však nepreukázal vplyv varu a prítomnosti NaOH na zistený obsah vyplaviteľných látok. Na overenie vplyvu rôznej doby pôsobenia vody na zmes sa pripravilo celkovo osem vzoriek v navážke 50 g, ktoré sa zaliali 200 ml destilovanej vody a z ktorých dve vzorky sa ihneď podrobili skúške a zvyšné 3 dvojice vzoriek po uplynutí 24, 48 a 96 hodín.

Ďalšiu informáciu o vplyve vody na spojivový systém poskytli skúšky tvrdosti vzoriek z materiálu foriem po odliatí, potom čo boli po dobu 0, 1, 4, 24 a 48 hodín celé ponorené vo vode. Vzorky boli vyrezané z hladkých častí vonkajšieho povrchu foriem, ktoré po odliatí boli 3 mesiace skladované v suchu.

Živica je dodávaná ako vodný roztok fenolformaldehydu s obsahom vody 42 až 54%, v našom prípade podľa dodacieho listu živica obsahovala 46 % vody [5]. Pri dávkovaní 2,5 l živice s 0,6 l Esterolu do 97 kg piesku vniesla živica do spojivového systému 1,15 % vody, čo spolu s obsahom vody 0,2 % v samotnom piesku predstavuje 1,35 % vody. Rozdiel 0,55 % medzi vneseným obsahom vody, t.j. 1,35 %, a maximálnym odpareným 0,8 % (tab.1) je možné vysvetliť tým, že po úniku alkoholu časť vody zostáva v zmesi viazaná v spojivovom systéme a v podobe alkalických solí. Obe zložky, živica 2,5 l a Esterol 0,6 l, v množstve cca 3,1% po odparení alkoholu a 0,8% vody (tab.1) vytvorili vo formovacej zmesi spolu s obsahom vyplaviteľných látok vo východiskom piesku spojivový systém, v ktorom zastúpenie sušiny spojiva je približne 2,3 %. Ak túto hodnotu porovnávame so zisteným obsahom vyplaviteľných látok vzoriek zmesi (tab.1) je zrejmé, že prevažná väčšina sušiny zo spojivového systému (91 až 95%) sa odstránila zo zmesi vystavenej pôsobeniu vody 24 až 96 hodín v podobe vyplaviteľných látok.

ZISTENÝ OBSAH VODY, VYPLAVITEĽNÝCH LÁTOK A TVRDOSTI

Tabuľka 1

Materiál	Piesok S22	Čerstvá zmes	Použitá zmes				
			0	1	2	4	6
Čas zotrvania vo vode (h)	—	0	0	1	2	4	6
Vyplaviteľné látky (%)	0,1	1,8	1,6	1,6	1,8	1,9	1,9
Tvrdosť (j.t.)	—	100	100	98	96	94	93-91
Obsah vody (%)	0,2	0,8	0,2				

Poznámka: Skúška tvrdosti sa uskutočnila tvrdomerom HUF1, ktorého činnosť je založená na meraní hĺbky vniku tlačeneho telieska s priemerom $\varnothing 5$ mm s guľovým ukončením silou 1 N do povrchu formy. Nulová hĺbka vtlačenia zodpovedá hodnote tvrdosti 100 j. t. (jednotka tvrdosti) a vnik do hĺbky 3 mm nulovej hodnote tvrdosti formy.

Za pôsobenia vody iba po dobu samotnej skúšky došlo ku vyplaveniu cca 78% spojiva z čerstvej zmesi a 82% z materiálu 3 mesiace skladovaných foriem. Výsledky skúšok tvrdosti zmesi v tab. 1 potvrdili skutočnosť, že degradácia vlastností spojiva nastáva už po 1 až 4 hodinách pôsobenia vody. Po 24 hodinách pôsobenia vody už hodnota tvrdosti počas 2 až 5 sekúnd merania postupne poklesla z 93 j.t. na 91 j.t. a po 48 hodinách na 85 j.t.. Po viac než 48 hodinách zotrvania vzoriek vo vode už merania neposkytovali korektné hodnoty. Pri overovaní dôsledkov pôsobenia vody sa zistilo, že 1 kg zmesi je schopný absorbovať 0,3 l vody [4] a táto vsiaknutá voda už po 2 hodinách pôsobenia zaistila potrebnú účinnosť vyplavovania spojiva. Ukázalo sa, že účinnosť vyluhovania závisí predovšetkým od počtu cyklov sedimentácie a menej od doby a intezity miešania.

Táto etapa prác ukázala, že v prostredí vody spojivový systém danej zmesi podlieha degradácii a hlavne, že samotný polymér dôsledkom mechanického miešania vstupuje do roztoku s vodou a dá sa zo zmesi odstrániť v podobe vyplaviteľných látok alebo výluhu. Ukázalo sa, že výluh má charakter veľmi zriedených vodných koloidných roztokov, ktoré môžeme pokladať za nebezpečný odpad. Laboratórne sa overilo, že je možné získať sušinu spojivového systému odparením vody a následnou likvidáciou horľavej sušiny spálením pri teplote 400°C v odporovej peci. Získané množstvo sušiny bolo približne o 10 % menšie ako teoreticky očakávané a po spálení sa množstvo získaného popola pohybovalo okolo 12% čistej hmotnosti sušiny. Následná etapa prác bola zameraná na zistenie toxicity výluhov a overenie možnosti rozloženia spojiva biologickou cestou [4].

Záver

Napriek známej odolnosti polymérnych spojivových systémov voči navlhavosti materiálu foriem, uskutočnené experimentálne práce ukázali, že daný spojivový systém po dlhodobom pôsobení vody podlieha degradácii a samotný polymér je možné z materiálu foriem prakticky úplne odstrániť v podobe vyplaviteľných látok alebo výluhov.

Zavedenie regenerácie kremičitého piesku z formovacích zmesí s polymérnymi spojivami môže byť napriek vysokým nákladom na samotný proces ekonomicky opodstatnené, ak sa súčasne eliminuje tvorba nebezpečných odpadov a s nimi spojené náklady na ochranu životného prostredia. Výsledky experimentálnych prác predstavujú východiskové poklady pre vyriešenie spôsobu regenerácie ostriva z STFE zmesí mokrým procesom so zneškodnením výluhov biologickými prostriedkami.

Zoznam bibliografických odkazov:

- [1] VASKOVÁ, I., SMOLKOVÁ, M., MALÍK, J. Výroba jadier technológiou Rezol-CO₂. In *Acta Metallurgica Slovaca*, 2007, roč. 13, č. 4, s.24-28.
- [2] FOŠUM, J. Samotvrdnoucí směsi s akalickými pryskyřicemi a estery. In *Slévárství*, 1997, roč. 45, č. 5, s. 165.
- [3] JELÍNEK, P. *Pojivové soustavy slévárenských formovacích směsí*. Ostrava, 2004.
- [4] MURGAŠ, M. et al. Recyklovanie formovacích zmesí spevňovaných fenol-formaldeydom živicom Umaform. In *Acta Metallurgica Slovaca*, 2005, roč. 11, č. 3, s. 81.
- [5] <http://www.zzks.sk/index.php?page=6&lang=sk&firma=3>