



*The results of the laboratory and industrial investigations, the purpose of which is improvement of the classical Cold-box-process, i.e. the process of the slugs hardening in cold boxes, are presented.*

А. СЕРГИНИ, «Hüttenes-Albertus» (Германия), С. БЕДА, «Hüttenes-Albertus» Polska (Польша)

УДК 621.74

## УЛУЧШЕННЫЙ, БЛАГОПРИЯТНЫЙ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПОЛИУРЕТАНОВЫЙ COLD-BOX-ПРОЦЕСС (ХОЛОДНЫЙ ЯЩИК) «HÜTTENES-ALBERTUS»

В настоящей работе представлены результаты лабораторных и промышленных исследований, цель которых – улучшение классического (полиуретанового) Cold-box-процесса, т.е. процесса отверждения стержней в холодных ящиках. Классический процесс, с помощью которого возможно быстрое получение высокопрочных стержней, обладает некоторыми недостатками. Они должны быть устранены или, по крайней мере, ограни-

чены. К этим недостаткам можно отнести, кроме эмиссии вредных материалов, также эмиссию запаха и дыма, очень большую величину фенолового индекса и конденсацию продуктов пиролиза.

Проведенные в «Hüttenes-Albertus» исследования позволили либо уменьшить, либо полностью устранить эти недостатки и сформировать несколько видов классического Cold-box-процесса, называемых генерациями (табл. 1).

Таблица 1. Хронологическое развитие Cold-box-процесса, учитывающее охрану окружающей среды

1-я ГЕНЕРАЦИЯ	Замена ароматических растворителей на эфир рапсового масла и, как следствие, уменьшение эмиссии вредных субстанций в производстве стержней и в процессе заливки (ВТХ)
2-я ГЕНЕРАЦИЯ	Применение модифицированных метиловых эфиров жирных кислот с целью уменьшения эмиссии газа, возникающего в процессе отверждения стержней и в процессе заливки по сравнению с 1-й генерацией
3-я ГЕНЕРАЦИЯ	Уменьшение содержания свободного фенола в смоле с целью улучшения возможности хранения отработанной смеси и дальнейшего снижения эмиссии вредных субстанций
4-я ГЕНЕРАЦИЯ	Применение растворителя на базе силиката этила с целью уменьшения эмиссии газов, редукиции дыма, а также конденсации продуктов пиролиза после заливки форм

В 1-й генерации ароматические растворители, добавляемые в смолы и полиизоцианат, заменяются эфиром рапсового масла, что приводит к уменьшению эмиссии вредных материалов. Разновидностью этой генерации является применение модифицированных метиловых эфиров жирных кислот (2-я генерация).

В 3-й генерации снижается содержание свободного фенола в смоле, что вызывает значительное уменьшение величины фенолового индекса – основного показателя при оценке возможности применения смеси.

Последнее достижение – это использование силиката этила как растворителя компонентов вяжущего (4-я генерация).

Качество, вредность для окружающей среды, выделение запаха, а также феноловый индекс смесей, получаемых при помощи отдельных видов (генераций) классического Cold-box-процесса, подтверждаются результатами лабораторных и/или промышленных исследований, которые показали постепенные улучшения процесса по отношению к первичному методу. Установлено уменьшение (около 65–75%) концентрации выделяемых вредных субстанций, например, бензола, толуола, ксилола. Значительно уменьшилась эмиссия запаха и дыма, особенно при применении в качестве растворителя компонент вяжущего, силиката этила. Этот новый растворитель ограничивает также склонность к конденсации продуктов пиролиза вяжущего.

Уменьшение величины фенолового индекса (по немецким правилам LAGA) позволяет расширить области применения связующих материалов и улучшить экологическую ситуацию в литейном цехе.

Географическое расположение производственных заводов недалеко от мест проживания людей влияет на окружающую среду (шум, запах дыма и т.д.).

Для устранения этих проблем предлагаются:

**1. Вторичные методы** – устройства для очистки выходящих газов, как например, биологические фильтры, а также устройства для процесса сторания, которые показали, что возможно улучшение качества воздуха в литейном цехе. Однако эти средства дорогие и, кроме того, не все они обладают достаточной степенью эффективности.

**2. Первичные методы** – это новые связующие композиции, обладающие пониженной газотворной способностью и отсутствием вредных запахов.

**Проблема эмиссии газов и запахов и способы ее решения**

**Источники эмиссии газов в литейном цехе**

В литейных цехах существуют различные источники эмиссии газов и запахов: это в первую очередь, стержневые и плавильные отделения, формовочные линии на участках заливки и выбивки отливок.

**Стержневое отделение**

Большое влияние на эмиссию газов и запахов оказывает качество вяжущего, применяемого в производстве стержней. Как при отверждении жидкого стекла или резола двуокисей углерода

процесс изготовления стержней происходит практически без запаха, так в полиуретановом Cold-box-процессе эмиссия запаха устанавливается на уровне от слабого до очень сильного в зависимости от применяемого третичного амина и вида растворителя.

Применение алкогольных противопопригарных покрытий дополнительно увеличивает эмиссию запаха. Водяные покрытия новой генерации подвергаются обычно сушке, во время которой испаряется часть растворителя содержащегося в вяжущем, что является причиной неприятного запаха. Интенсивность запаха в значительной степени зависит от температуры кипения и давления пара, применяемого растворителя, а также от температуры стержня и его геометрии.

**Плавильное отделение**

В литейных цехах серого чугуна в основном применяют вагранки и индукционные печи. Шихтовые материалы, используемые в этих процессах, в период плавки выделяют большое количество газов и неприятных запахов.

**Формовочная линия**

На формовочной линии запах образуется в основном во время заливки и охлаждения отливков. Интенсивность запаха зависит от разновидности процесса (рис. 1).

В форме, изготовленной из бентонитовой смеси и содержащей стержни, часть запаха эмитируют находящиеся в смеси носители блестящего углерода. Самая большая эмиссия происходит из стержней с химическим вяжущим. Полная эмиссия запаха зависит от массового соотношения формовочной и стержневой смеси, термической нагрузки и процесса, применяемого при изготовлении стержней.

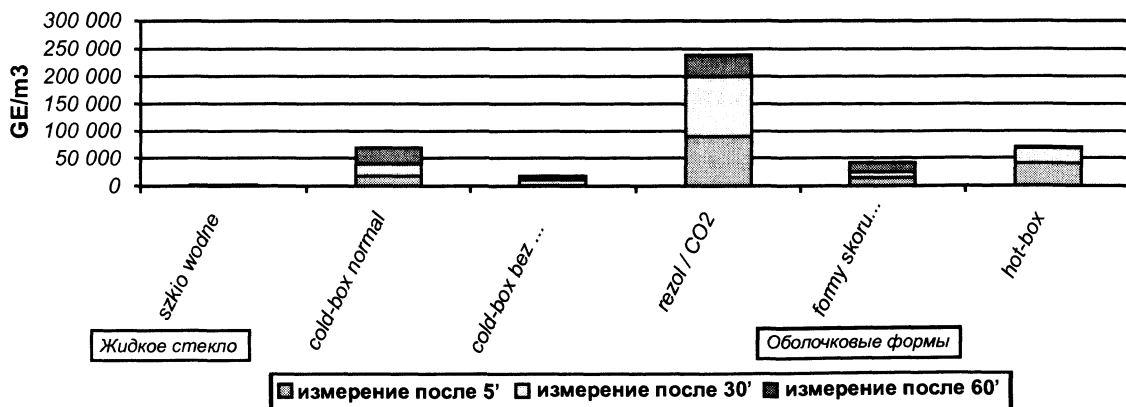


Рис. 1. Специфическая эмиссия запаха в зависимости от технологии производства стержней

**Методы измерения эмиссии газов**

Для реализации симуляции поведения смесей, применяемых в различных технологиях производства форм и стержней после заливки, разработан в пределах исследовательских проектов, поддерживаемых средствами Европейского Союза при

сотрудничестве *Немецкого Литейного Института*, метод измерения эмиссии запахов, близкий к реальным условиям (метод IfG).

Форма, изготовленная из смеси с исследуемым вяжущим, находится в центре контейнера (рис. 2), а затем герметично закрывается. Через

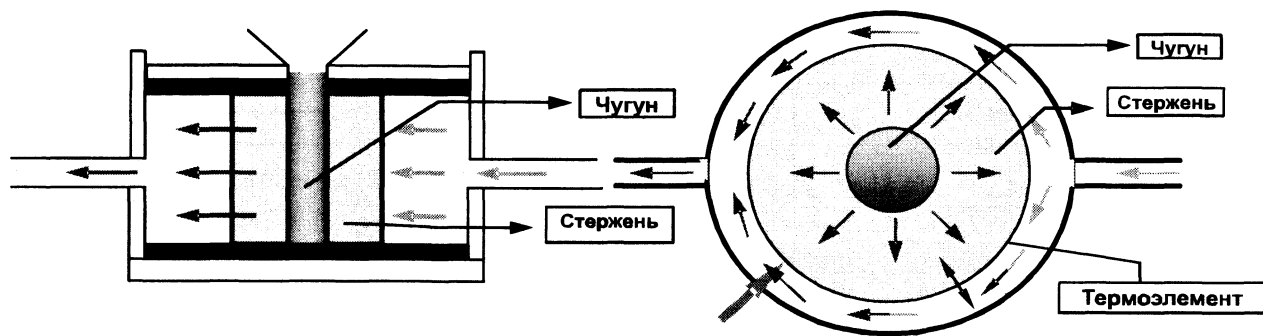


Рис. 2. Эскиз пробы пиролиза показывающий процесс измерения эмиссии запахов (метод IfG)

канал, возникший между контейнером и стержнем, пропускается струя газа определенной напряженности. Эта струя захватывает газ эмитируемым залитым стержнем и передает к измерительному прибору, например, ольфактометру. Напряженность запаха и его экспансия во времени выражаются в единицах запаха, приходящихся на количество отсасываемого воздуха (GE/m<sup>3</sup>).

**Редукция эмиссии запахов для полиуретанового Cold-box-процесса**

Метод IfG в литейном производстве применяется для измерения эмиссии запаха из смесей, содержащих химические вяжущие.

В классическом (полиуретановом) Cold-box-процессе большое значение имеет качество растворителя. Влияние растворителя на выделение вредных материалов можно проследить на примере 1-й и 2-й генерации Cold-box-процесса (табл. 1). Разница между напряженностью запаха по традиционной Cold-box-системе, в которой применяются ароматические углеводороды как растворители и по той же системе, но без растворителя (рис. 1), показывает, что именно растворитель оказывает влияние на эмиссию запаха. В полной эмиссии процесса нужно различать эмиссию вредных субстанций и эмиссию запаха. Cold-box-система 1-й генерации (табл. 1) гарантирует значительную редукцию вредных субстанций (ВТХ) по сравнению с классичес-

кой Cold-box-системой, но величина эмиссии запаха в этих двух случаях почти одинаковая (рис. 3).

Решение проблемы эмиссии запаха для полиуретанового Cold-box-процесса зависит главным образом от растворителей с малой напряженностью запаха, похожей на существующую при использовании жидкого стекла (см. рис. 1). Растворители с такими свойствами можно найти в группе эфиров кремниевой кислоты, которые уже много лет применяются в литейных цехах при производстве точных отливок (рис. 4). За эмиссию запаха отвечают прежде всего углеводороды группы ал-

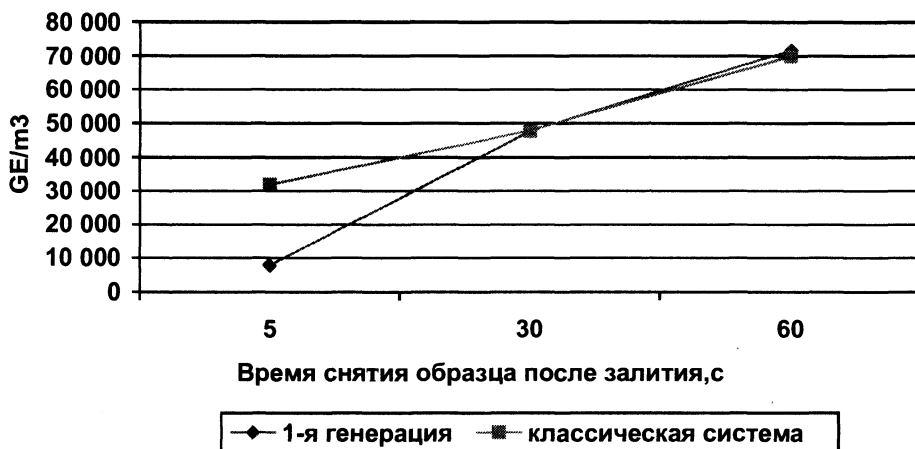


Рис. 3. Эмиссия запаха из стержней, изготовленных классическим Cold-box-методом и с вяжущим 1-й генерации методом IfG

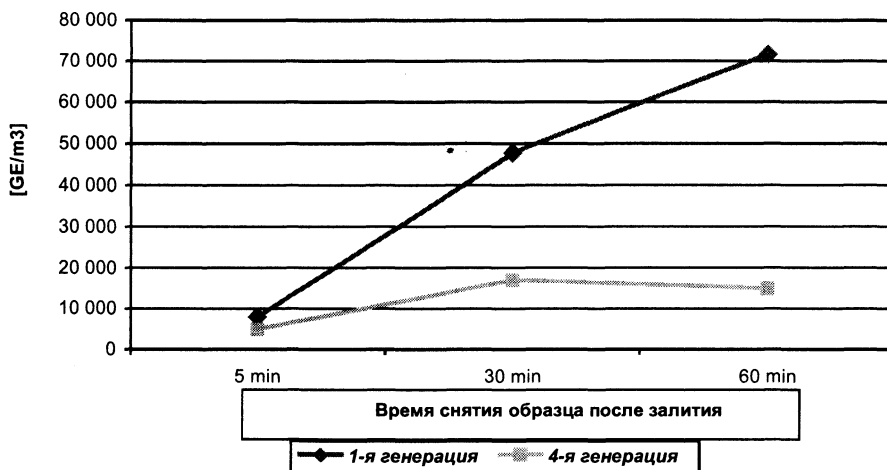


Рис. 4. Применение силиката этила как растворителя в полиуретановом Cold-box-процессе ведет к значительной редукции эмиссии запахов. Измерено методом IfG

кенов и алкинов. Силикаты этила после подогрева частично превращаются в аморфные соединения  $\text{SiO}_2$ , которые не обладают запахом.

**Влияние добавок**

Для того чтобы избежать появления в чугунных отливках дефектов, зависящих от линейного расширения зерна песка, применяют вспомогательные материалы (расшатыватели), которые состоят главным образом из древесных опилок (импрегнированных смолой из метода Cold-box). Количество смолы для импрегнирования этих вспомогательных материалов составляет, как правило, >10%, что является причиной увеличения интенсивности запаха стержневой смеси (рис. 5).

На рис. 6 показано влияние добавки "normal" (2,5% Feganex) на эмиссию запаха. Первый столбик, составляющий три измерения, касающихся вяжущего 1-й генерации, представляет собой эмиссию после применения добавки "normal", третий столбик – интенсивность запаха системы 4-й генерации без добавки. Центральный столбик показывает, что применение добавки "normal" 2,5% значительно ухудшает свойства процесса 4-й генерации. Причина в смоле, потребляемой для импрегниции добавки "normal".

Используя для импрегниции расшатыватель смолы с растворителем «без запаха» (4-я генерация), можно проследить разницу при сравнении с традиционным Cold-box-процессом (рис. 7).

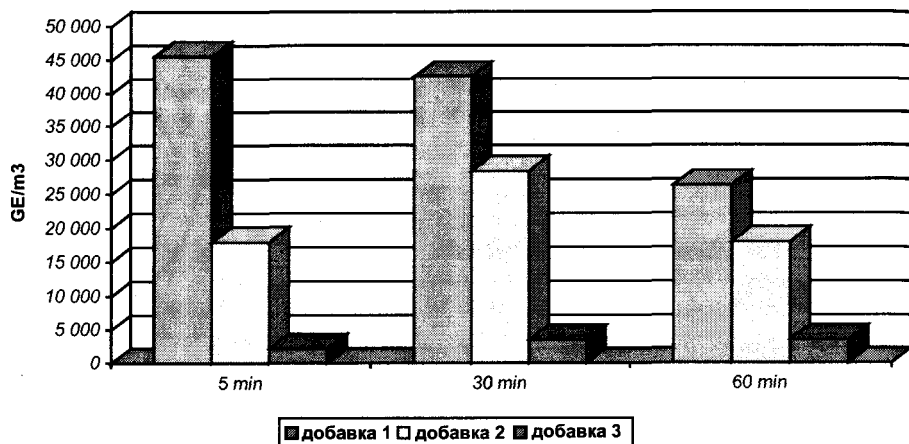


Рис. 5. Влияние различных добавок, применяемых в Cold-box-процессе, на величину эмиссии запаха. Измерено методом IfG

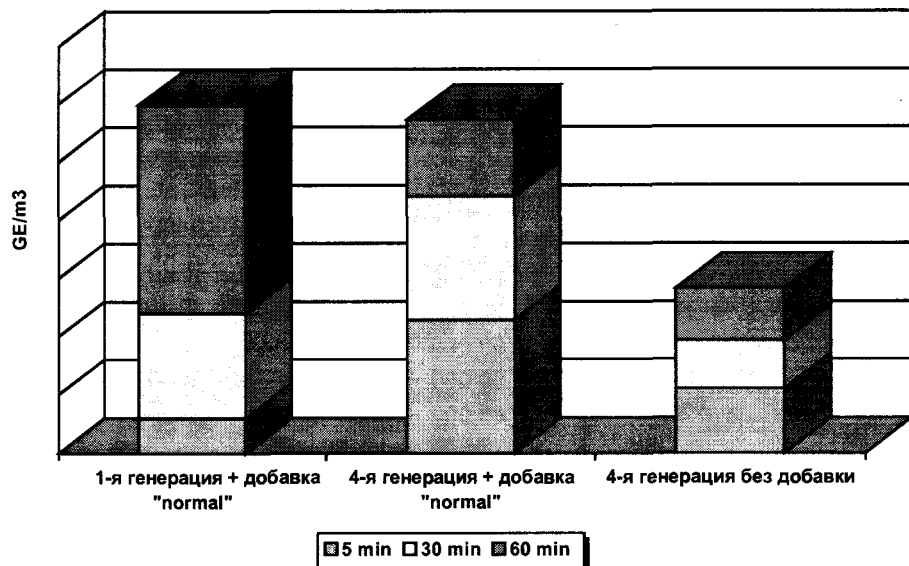


Рис. 6. Влияние добавки "normal" на эмиссию запаха. Измерено методом IfG

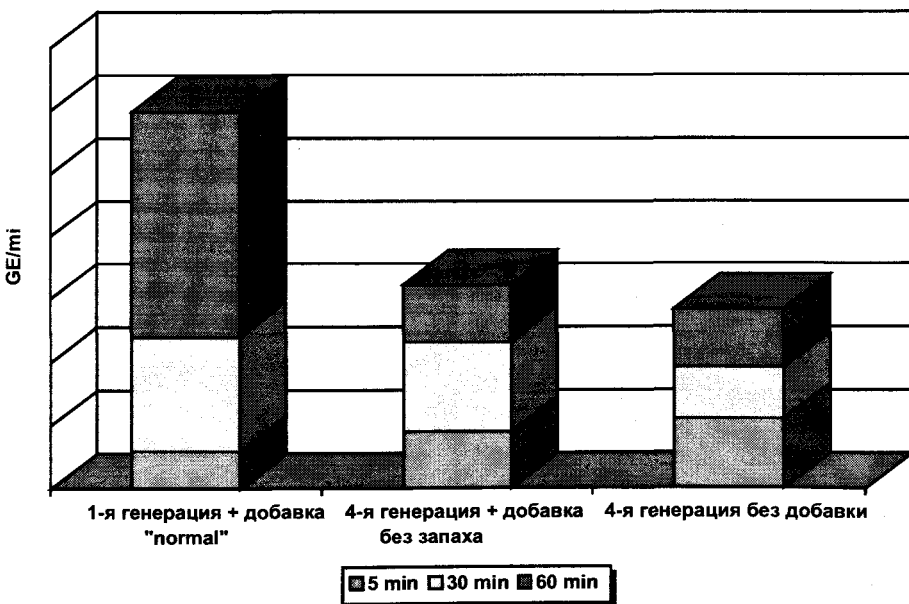


Рис. 7. Влияние добавок на эмиссию запаха. Измерено методом IfG

Применение силиката этила может быть перспективным направлением развития неорганических добавок (рис. 8).

Работы, касающиеся этой новой неорганической добавки, привели к существенному снижению эмиссии запаха. Это можно объяснить высокими абсорбционными свойствами компонентов добавки.

**Опыт с новым видом Cold-box-метода**

**Влияние нового вида процесса (4-й генерации) на формовочную смесь**

Один из литейных цехов, производящий 120 тыс. т отливок в год, с сентября 2001 г. пользуется новым видом Cold-box-процесса с растворителем, содержащим силикат этила (4-я генерация). Перед введением нового связующего было исследовано его влияние на свойства формовочной смеси (табл. 2). Формы, изготовленные с остатками стержней, наполовину заливали расплавом при температуре 1440 °С. После этого термообработанную формовочную смесь и прокаленные

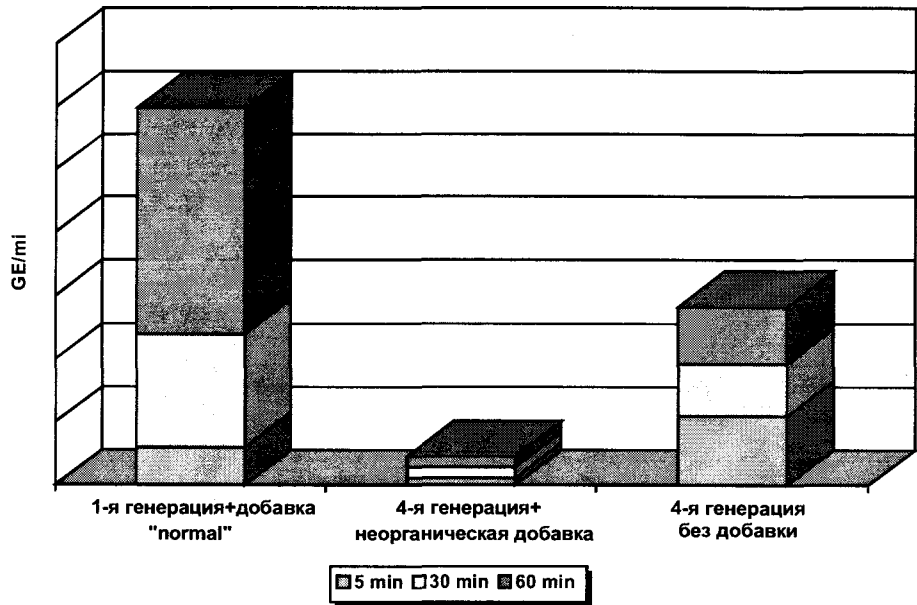


Рис. 8. Влияние добавок на эмиссию запаха. Измерено методом IfG

стержни размельчали и использовали как 100%-ный наполнитель для изготовления формовочных смесей. Для сравнения использовали песчано-бентонитовую смесь, изготовленную на основе чистого кварцевого песка. Смесей изготавливали в лабораторных смешивающих бегунах (время смешивания – 10 мин) для достижения уплотняемости 40%. Технологические свойства смесей приведены в табл. 2.

Таблица 2. Свойства исследуемых формовочных смесей при определенной плотности 40%

Плотность, %	Вода, %	Основа (+8в.ч. бентонита)	Плотность смеси, г/см	Прочность на сжатие, Н/см <sup>2</sup>	Прочность на сдвиг, Н/см <sup>2</sup>	Прочность на растяжение, Н/см <sup>2</sup>
40	2,9	Горелая смесь из процесса 4-й генерации	1,53	20,3	6,2	0,30
40	3,0	Не горелые стержни из процесса 4-й генерации	1,58	18,4	6,1	0,28
40	2,9	Кварцевый песок	1,53	20,0	5,4	0,29
40	3,8	Производственная формовочная смесь	1,44	18,8	6,6	0,32

Как следует из таблицы, не наблюдается существенной разницы свойств формовочных смесей. Только смеси с формовочной линии требуют большего содержания влаги, причиной чего является повышенное количество в них связующего материала.

После этого опыта из половины ранее приготовленных наполнителей была изготовлена смесь и выполнены формы, которые были залиты чугуном при температуре 1440 °С. Отношение смеси к металлу составляет 1,0 : 3,4. После 24 ч охлаждения отливки были выбиты из формы, смесь измельчена и смешана с приготовленными сначала осно-

вами, а потом подвергнута гомогенизации в течение 10 мин в лабораторных смешивающих бегунах. Повторно были детально исследованы свойства смесей (рис. 9, 10). Оказалось, что даже при 100%-ном участии основы из стержней Cold-box не подтверждается негативное влияние нового вида вяжущего 4-й генерации на свойства формовочной смеси. После 6 мес. применения нового вида Cold-box в фирме «Georg Fischer» (в производственных условиях) не обнаружено негативных изменений в оборотной смеси.

Во время исследования влияния нового вида Cold-box-процесса на технологические свойства

оборотной смеси были отмечены перемены в эмиссии запаха формовочной смеси, вызванные применением нового вяжущего (рис. 11). Установлено,

что старые смеси имеют более чем в 3 раза увеличенную эмиссию запаха по сравнению со смесями, содержащими связующие 4-й генерации.

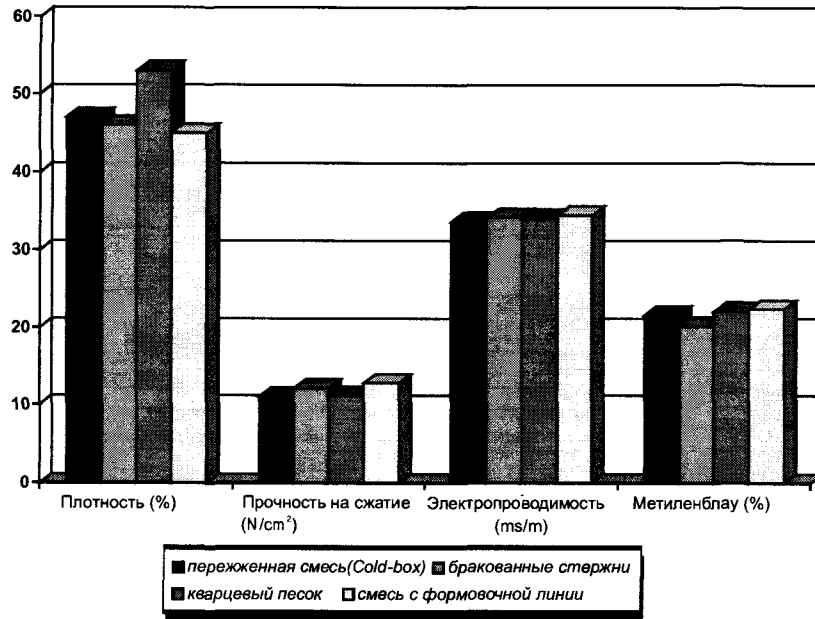


Рис. 9. Технологические свойства испытанных смесей после заливки

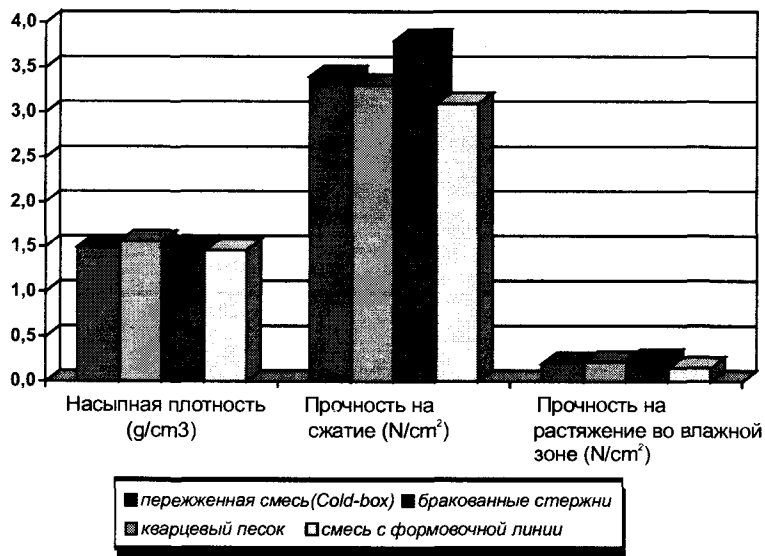


Рис. 10. Технологические свойства испытанного вида процесса после заливки

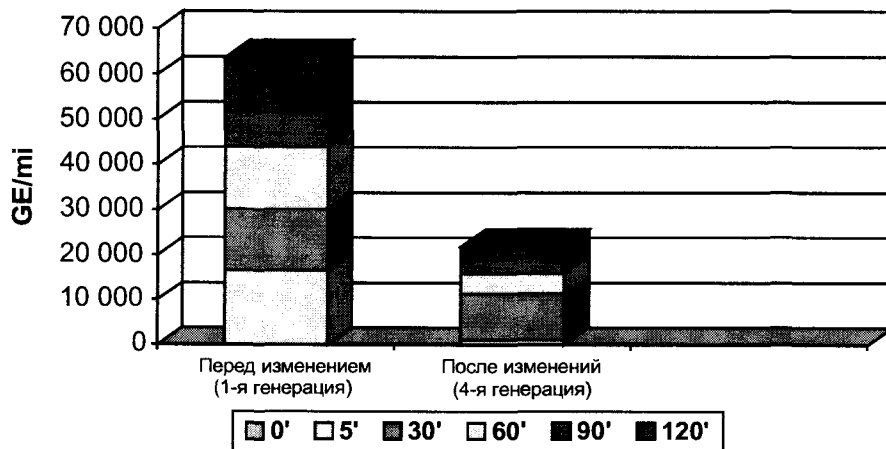


Рис. 11. Сравнение эмиссии специфического запаха (GE/m<sup>3</sup>) смеси в фирме «Georg Fischer». Измерено методом IfG

### Измерение эмиссии запахов на рабочем месте

Перед и после введения нового вида Cold-box-процесса проверена напряженность запаха как в сушильной печи после защитного покрытия, так и в отсасывающих вентиляционных установ-

ках формовочной линии. Полученные такие же результаты измерения, как и при определении ольфактометрическим исследованием методом IfG. Благодаря применению нового связующего напряженность запаха на формовочной линии снижается на 76% (рис. 12).

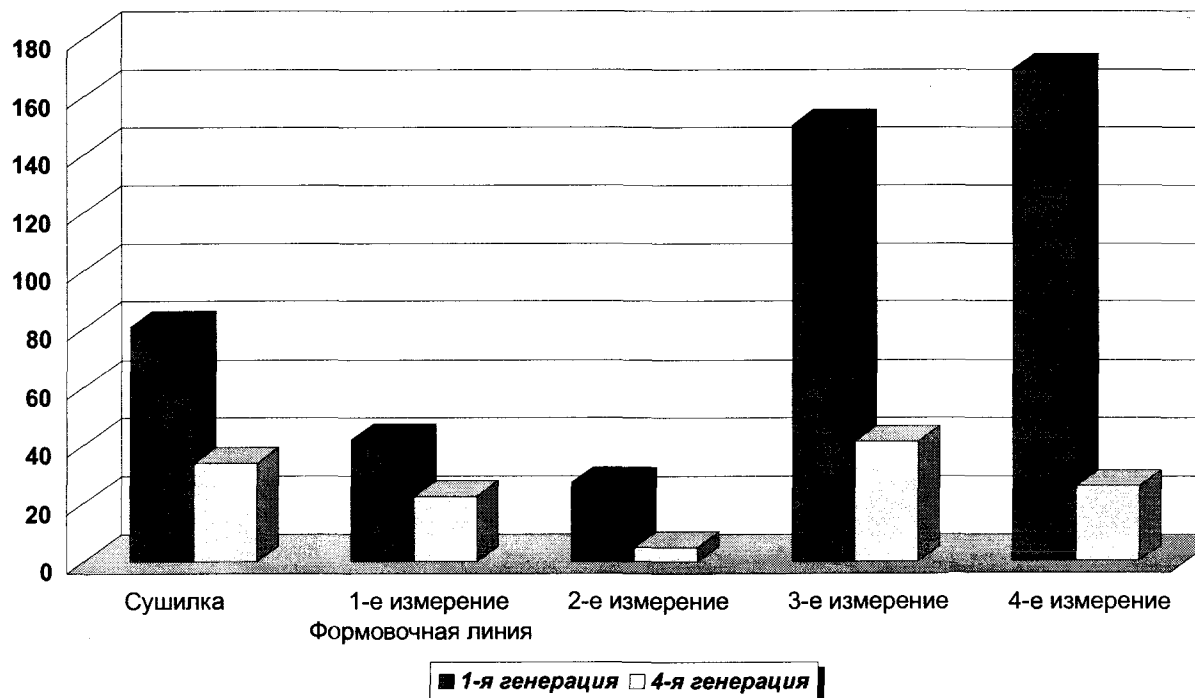


Рис. 12. Напряженность запаха в печи и на формовочной линии. Измерено перед и после введения нового вида Cold-box-процесса (4-й генерации)

### Опыт при отливке цветных металлов

#### Уменьшение эмиссии газов

Для уменьшения эмиссии запаха при отливке в бентонитовых смесях и со стержнями, изготовленными новым видом Cold-box-процесса с применением метиловых эфиров жирных кислот в качестве растворителя, введены в противовес к выходным газам специальные добавки — энзимы для уменьшения выбросов вредных составляющих. Применение этого метода принесло 40%-ную редукцию эмиссии запаха, но радикально запах

уменьшился лишь после применения Cold-box-процесса 4-й генерации. Редукция составляет 85% (рис. 13). Измерения в кокильном литейном цехе после применения Cold-box-процесса новой генерации показали значительное снижение эмиссии запаха.

#### Уменьшение эмиссии дыма и вредных веществ

По сравнению с классической Cold-box-системой, т.е. с применением растворителей в виде ароматических углеводородов, введение Cold-box-процесса, основанного на метиловом эфире жир-

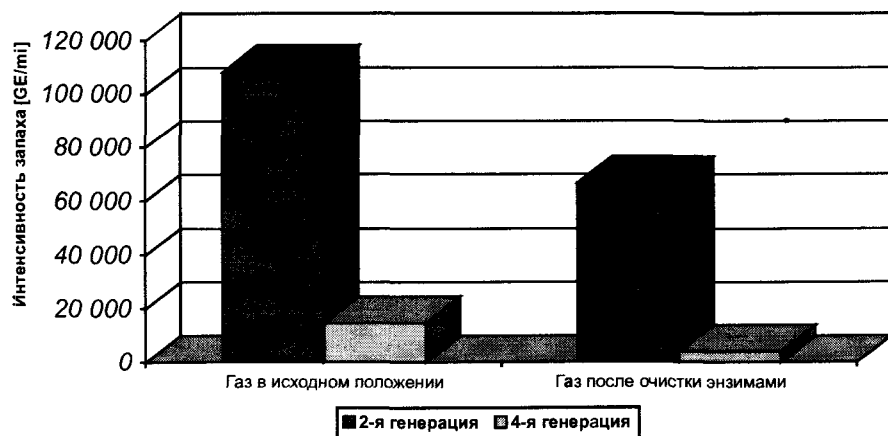


Рис. 13. Эмиссия запаха в литейном цехе алюминия для двух видов Cold-box-метода перед и после очистки газа энзимами

ной кислоты (несмотря на улучшение технологических свойств и важных для окружающей среды), невозможно для кокильного литья алюминия. Причиной этого является образование большого количества черного дыма при заливке.

Новые виды Cold-box, основанные на силикате этила в качестве растворителя, — это современные решения, так как, кроме уменьшения дыма (рис. 14, 15), заметна редукция эмиссии вредных



Рис. 14. Вид Cold-box-процесса 4-й генерации

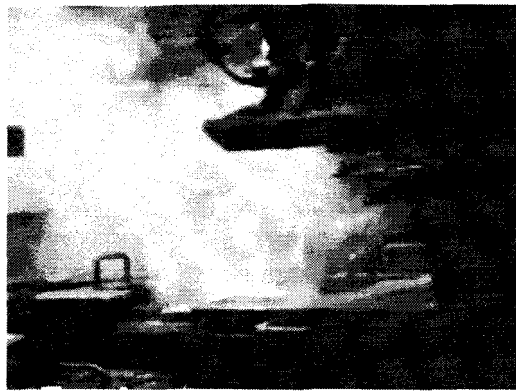


Рис. 15. Вид Cold-box-процесса 2-й генерации

субстанций, которые при кокильном литье эмитируются без фильтрования (иначе чем при заливке в песковые формы). Редукция эмиссии вредных субстанций связана с действием раство-

рителя. На рис. 16 показано снижение концентрации вредных субстанций в результате замены классического Cold-box-процесса на вид 4-й генерации.

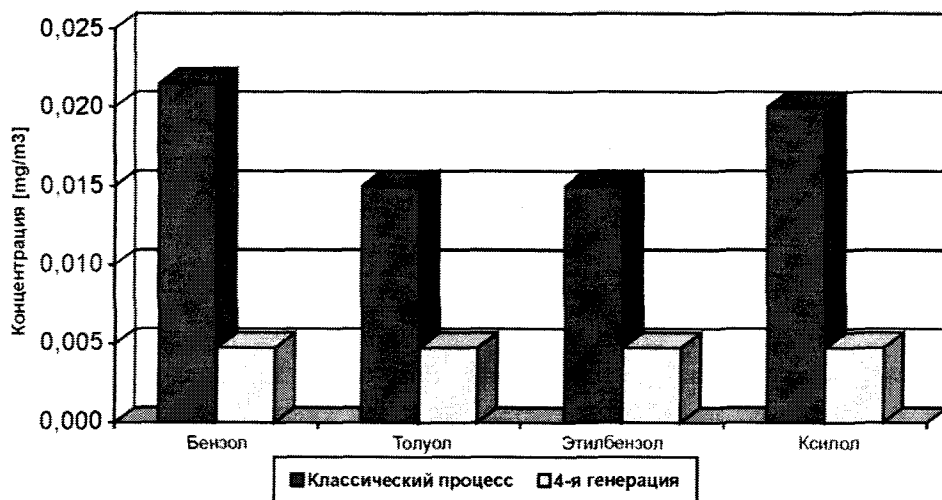


Рис. 16. Концентрации вредных субстанций из смесей, применяемых в классическом Cold-box-процессе и виде 4-й генерации

### Редукция конденсации

В кокильном процессе литейные формы могут иметь разную температуру в различных местах для получения местной модификации структуры отливки. В более холодных зонах оседают продукты пиролиза Cold-box-вяжущего и возникают конденсаты.

Оседание конденсата на форме может вскоре вызвать несоответствие размеров отливок. Для решения этих проблем кокиль должен подвергаться периодической очистке, что вызывает снижение производительности. Конденсаты, возникающие в классическом Cold-box-процессе, состоят в основном из органических соединений. Соединения кремния, содержащиеся в новых рас-

творителях, разлагаются при определенной температуре, что вызывает образование аморфного SiO<sub>2</sub>. В результате получается меньшее количество конденсатов (рис. 17).



Рис. 17. Склонность к конденсации продуктов пиролиза в зависимости от типа растворителя в Cold-box-вяжущем



### Улучшение свойств отработанной смеси

В настоящее время ряд литейных цехов вводит систему ISO 14001. Эта система относится к охране окружающей среды и требует от литейных цехов уменьшения количества вредных веществ, а также освоения отходов литейного производства. В литейной промышленности к отходам относится отработанная смесь, которая может быть использована при строительстве дорог.

Вязущие для Cold-box-процесса 3-й генерации модифицированы для улучшения эмиссии фенола после заливки формы металлом, а также для применения отработанной смеси.

По сравнению с первыми двумя генерациями, которые заключаются в перемене растворителей, в 3-й генерации модифицированы активные части смолы. Заметное снижение величины свободного фенола в смоле должно способствовать улучшению фенолового индекса отработанной смеси.

В среднем литейном цехе с относительно низкой температурой добавки свежих песков существует проблема увеличения фенолов отработанной смеси. Эта проблема была исследована в литейном цехе, где массовое отношение металла к формовочной и стержневой смеси составляло 1:5; отливки из сфероидизированного чугуна заливались в формы с горизонтальным разделом.

На этом заводе были получены хорошие результаты при применении Cold-box-процесса 1-й генерации. После определения содержания фенола в формовочной смеси и регенерате, а также величины эмиссии бензола и фенола по заливке и выбивке начались пробы.

Продолжительный переход на новую систему способствовал установлению равновесия в смеси и регенерате. После 6 недель работы при таких же производственных условиях и при таком же ассортименте отливок все измерения повторяются. Феноловый индекс формовочной смеси и регенерата был почти в 2 раза меньше (рис. 18), чем при применении вида 1-й генерации.

Кроме того, подтверждено, что виды 1-й и 2-й генерации (см. табл. 1) по отношению к классическому Cold-box-процессу проявляют меньшую эмиссию вредных субстанций после заливки. Дальнейшее улучшение наступает, применяя виды Cold-box-процесса 3-й генерации (рис. 19, 20). Вид 3-й генерации помог прежде всего значительно редуцировать эмиссию фенола (см. рис. 18).

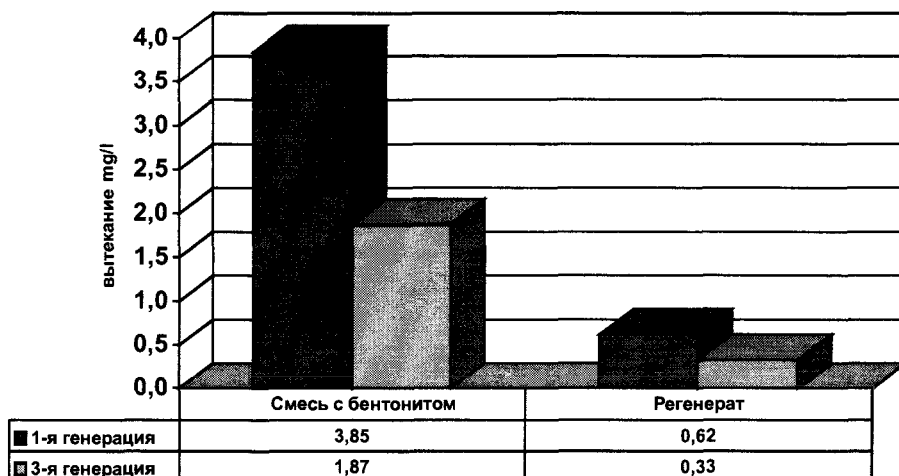


Рис. 18. Уменьшение величины фенолового индекса формовочной смеси и регенерата при применении вместо вида Cold-box 1-й генерации вида Cold-box 3-й генерации

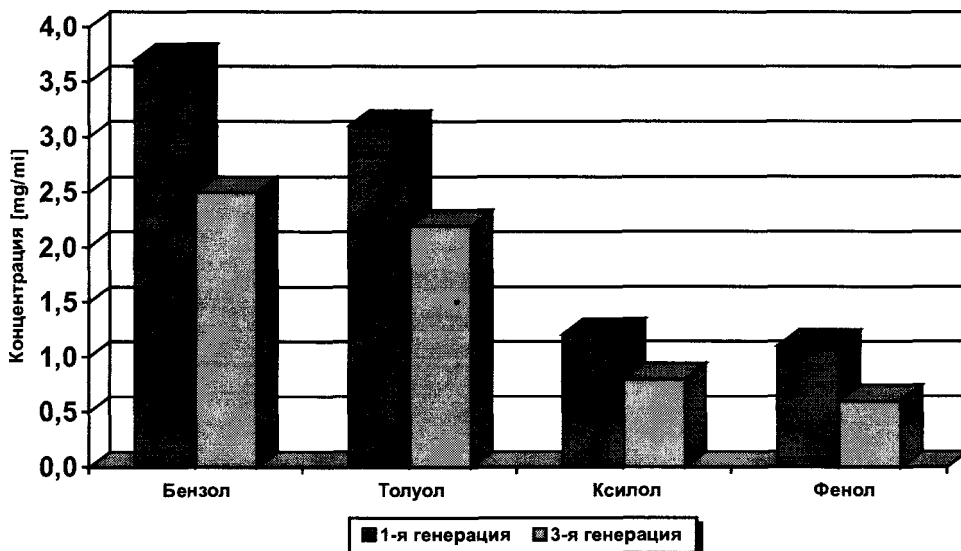


Рис. 19. Эмиссия вредных субстанций при заливке форм

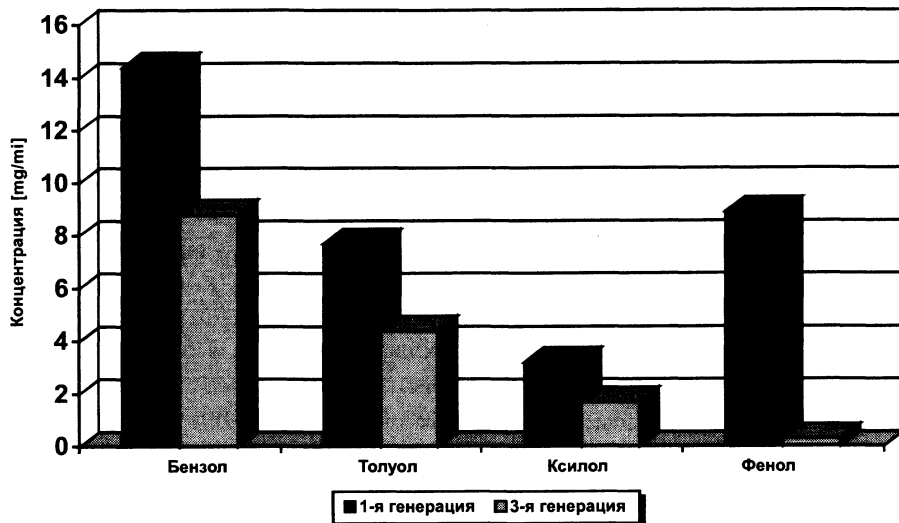


Рис. 20. Эмиссия вредных субстанций при выбивке отливок

### Литература

1. Lewandowski J.L., SolarSKI W., Pawlowski Z: Klasyfikacja mas formierskich i rdzeniowych pod wzgldem gazotwyczosci. Przegląd Odlewnictwa. 1993, t.43. N.5. S.143. Classification of moulding and core sands as regards gasformation.
2. Lewandowski J.L. Klassifikation der Form- und Kernsandne in Hinsicht auf die technologische (Gasbildungsneigung) und ukologische (Toxizitat) Schädlichkeit. Przegląd Odlewnictwa. 1994. t.44. N.5. S.153.
3. Lewandowski J.L., SolarSKI W., Zawada J. Wpływ pyłu węgla kamiennego na toksycznosć masy klasycznej.

Przegląd Odlewnictwa. 1988. t.48. N.10. S.322. The effect of the hard coal dust on the toxicity of classic moulding sands.

4. Gerard Ladegourdie, Wolfgang Schun "CP+T-Casting Plant and Technology International". Issue N. 4/1996, P. 8-11.

5. Marek Torbus, Gerard Ladegourdie, Wolfgang Schun. Giesserei 87 (2000). N.5. S. 64-68.

6. AMINE SERGHINI; Cold-Box, ein zukunftsorientiertes Kernherstellungsverfahren. 4-Jahre Erfahrung mit Systemen der neuen Generation; 3. Formstofftage-Duisburg (2000).

7. Joachim H. Helber, Hartmut Promper, Gotthard Wolf; Giesserei 88 (2001). S. 86-94.