PRACE INSTYTUTU ODLEWNICTWA
TRANSACTIONS OF FOUNDRY RESEARCH INSTITUTE

Volume LV Year 2015 Number 2

© 2015 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved.

DOI: 10.7356/iod.2015.06

Możliwości regeneracji zużytych spoiw na przykładzie mas formierskich ze szkłem wodnym utwardzonych suszeniem klasycznym

Possibilities of waste binder reclamation using the example of moulding sands with water glass hardened by the conventional drying process

Mateusz Stachowicz[1]

[1]*Politechnika Wrocławska, Katedra Odlewnictwa, Tworzyw Sztucznych i Automatyki, ul. Smoluchowskiego 25, 50-370 Wrocław*

[1]*Wroclaw University of Technology, Department of Foundry Engineering, Plastics and Automation, ul. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław, Poland*

E-mail: mateusz.stachowicz@pwr.edu.pl

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań wstępnych nad możliwością zastosowania innowacyjnych zabiegów aktywacji spoiw nieorganicznych w trakcie procesu regeneracji zużytych, utwardzanych w procesie suszenia klasycznego mas formierskich ze szkłem wodnym. Przeznaczoną do badań masę, sporządzoną z piasku kwarcowego i wybranego szkła wodnego sodowego gatunku 145, poddawano następującym etapom przerobu: mieszanie składników, zagęszczanie, suszenie w temperaturze 100°C w celu utwardzenia, studzenie, obciążanie termiczne formy do temperatury 800°C, studzenie do temperatury otoczenia, wybijanie formy, regeneracja mechaniczna sucha i mokra w celu przywrócenia właściwości wiążących masie. Do badań wytypowano kilka sposobów przerobu zużytej masy, w których zastosowano między innymi: zjawiska powierzchniowe towarzyszące regeneracji mechanicznej połączonej z odpylaniem odseparowanego od ziaren osnowy kwarcowej przereagowanego termicznie spoiwa. Wykonano również badania nad możliwością stosowania elementów regeneracji mokrej w celu rehydratacji przereagowanego termicznie spoiwa. Dla określenia skuteczności proponowanych sposobów aktywacji, po ich przeprowadzeniu mierzono wybrane parametry wytrzymałościowe. W trakcie badań ujawniono wpływ, między innymi: zastosowanych urządzeń aktywujących i odpylania w trakcie regeneracji wstępnej masy. Stwierdzono, że istnieje możliwość częściowego przywrócenia zdolności do wiązania spoiwa w zużytej, w odpowiedni sposób przerobionej masie formierskiej zawierającej szkło wodne, pod warunkiem stosowania fizycznych metod jej utwardzania. Wyniki przeprowadzonych badań, w tym także obserwacji powierzchni ziaren osnowy w regenerowanej masie, umożliwiają wytypowanie najkorzystniejszych zabiegów przerobu zużytych mas formierskich do stosowania w innowacyjnym procesie cyklicznego

Abstract

The article presents the results of preliminary studies on the possible application of innovative activation treatments of inorganic binders during the reclamation of waste water glass moulding sands hardened by conventional drying. The test moulding mixture based on silica sand and selected sodium water glass in grade 145 was subjected to the following processing steps: mixing of components, compaction, drying at 100°C for hardening, cooling, thermal loading of mould up to a temperature of 800°C, cooling to ambient temperature, knocking out, and dry or wet mechanical reclamation to restore the sand mixture binding properties. Several waste sand processing techniques were chosen; they use, among other things, various surface phenomena usually accompanying the mechanical reclamation combined with dedusting of the thermally reacted binder separated from the base silica sand grains. Studies also covered possible use of some elements of the wet reclamation process to rehydrate the thermally reacted binder. To check the effectiveness of the proposed methods of activation, after their implementation, selected strength parameters were measured. Studies disclosed, moreover, the importance of the type of device used for the activation and dust removal during the preliminary reclamation of moulding sand. The possibility of restoring partially the binder ability to bond the waste and properly processed moulding sand containing sodium silicate has been confirmed, providing physical methods which are applied for its hardening. The results of conducted tests, including examination of the surface of sand grains in the reclaimed mixture, allowed selecting the best method that can be used for the waste moulding sand treatment in an innovative process of the periodical sand rebonding. The results of tests highlight the possibility to use an eco-innovative method of rebonding the moulding

ich odświeżania. Wyniki badań przybliżają możliwość stosowania ekologicznej, innowacyjnej metody odświeżania mas formierskich z nieorganicznymi spoiwami utwardzanymi metodami fizycznymi, tak aby pełniły one rolę alternatywnej technologii dla tradycyjnych mas obiegowych.

Słowa kluczowe: masa formierska, szkło wodne, suszenie, utwardzanie, regeneracja

sands with inorganic binders hardened by physical means and make them an alternative technology for the traditional system sands.

Keywords: moulding sand, water glass, drying, hardening, reclamation

1. Wprowadzenie

Dobór właściwej masy formierskiej i rdzeniowej ma decydujący wpływ na jakość wykonanych z ich pomocą odlewów. Przy projektowaniu technologii wytwarzania odlewów z zastosowaniem mas formierskich muszą być brane pod uwagę czynniki, wśród których do najważniejszych można zaliczyć koszty zakupu składników masy formierskiej, urządzeń mieszających, oprzyrządowania oraz instalacji do oczyszczania odlewów i usuwania zużytej masy formierskiej i rdzeniowej. Obecnie do grupy najważniejszych kosztów wytwarzania odlewów zalicza się także proces regeneracji stosowanych mas, a w przypadku ich braku – koszt ich utylizacji. Przy doborze składu mas formierskich i rdzeniowych, w następstwie coraz większego nacisku kładzionego na ochronę środowiska naturalnego oraz jego zasobów, a także ochronę zdrowia ludzkiego, bardzo istotnego znaczenia nabiera możliwość ponownego zastosowania zużytych mas lub niektórych z jej składników.

Obecnie trwają poszukiwania spoiwa będącego materiałem tanim, nieszkodliwym dla środowiska naturalnego oraz neutralnym dla mających z nim kontakt ludzi [1,2]. Ponadto oczekuje się, że sposób utwardzania mas z takim materiałem wiążącym osnowę będzie szybkim, nieskomplikowanym technologicznie procesem, a zużyta masa będzie nadawała się do ponownego użycia po procesie regeneracji, przywracającym jej parametry sprzed zalania masy stopem odlewniczym. Na tle poszukiwań technologii przyjaznej środowisku naturalnemu w obszarze zainteresowań wciąż znajduje się uwodniony krzemian sodu (szkło wodne sodowe) [3,4], które spełnia warunki małej szkodliwości dla środowiska naturalnego z uwagi na swój nieorganiczny charakter. Znane z praktyki sposoby chemicznego utwardzania, na przykład za pomocą bezwodnika kwasu węglowego (proces CO_2) czy Floster S nie nastręczają szczególnych trudności podczas wykonywania form i rdzeni, umożliwiają również prowadzenie elastycznej produkcji odlewów. Wadą stosowania takich rozwiązań jest gorsza wybijalność spowodowana dużą wytrzymałością końcową tych mas po ostudzeniu do temperatury otoczenia. W porównaniu do innych technologii, np.: ze spoiwami organicznymi, fakt ten może ograniczać szerokie zastosowania szkła wodnego jako uniwersalnego spoiwa odlewniczego również ze względu na utrudniony proces regeneracji osnowy stosowanej w tych masach.

1. Introduction

Proper selection of moulding and core sands determines the quality of castings made in these sands. When designing a casting technology based on moulding sands, several factors should be taken into account. The most important among them include the purchase cost of moulding sand components, mixing equipment, tooling, and the equipment for fettling of castings and for the disposal of waste moulding and core sands. Currently, the group of the most important cost components in production of castings also includes the waste sand reclamation process, and if this process is for some reason not used – the cost of the waste sand disposal. When the composition of moulding and core sands is selected, as a natural consequence of an increasing emphasis put on the protection of the natural environment and its resources, human health included, and the importance of the processes that enable the reuse of waste sand or at least some of its components.

Currently, attention is being focused on the possibility of finding a binder which would be cheap, harmless to the environment and neutral in contact with people [1,2]. It is also expected that hardening of sands containing this type of binder will be quick and simple from the technical point of view, and the waste sand will be fit for reuse after a reclamation process that will restore its properties to a level comparable to the sand which has not been poured with the casting alloy. Among various technologies friendly to the natural environment, the process using hydrated sodium silicate (sodium water glass) [3,4] is the object of permanent interest. Due to its inorganic nature, this product meets the requirements of being nearly harmless to the natural environment. The methods of chemical hardening known from foundry practice, to mention as an example the carbonic acid anhydride (CO_2 process) or Floster S, do not pose any particular difficulties during the manufacture of moulds and cores, providing also a flexible casting production. A disadvantage of their use is poor collapsibility of the sand due to its high final strength after cooling to ambient temperature. Compared to other technologies, e.g. with organic binders, this may limit the wide use of water glass as a universal foundry binder. Another drawback is the difficult reclamation of base sand used in these mixtures.

W literaturze z łatwością można znaleźć szczegółowe zalecenia dotyczące prowadzenia procesu regeneracji zużytych mas formierskich i rdzeniowych ze spoiwami nieorganicznymi, takimi jak np. szkło wodne sodowe [5]. Zalecenia te dotyczą głównie metod, których efektem będzie możliwie dokładne usunięcie otoczki przereagowanego spoiwa z powierzchni ziaren osnowy. Najczęściej stosuje się metody: mechaniczne, pneumatyczne, termiczne, wodne lub kombinowane [6]. Najlepszy efekt dają metody polegające na mokrej regeneracji, w której wykorzystuje się właściwości hydrofilowe zużytego spoiwa. Jednak ze względu na wysoki koszt tego rozwiązania często stosuje się metody mechaniczne, w których otoczka z przereagowanego spoiwa jest oddzielana na skutek intensywnego ocierania [6]. Problemem regeneracji mas ze szkłem wodnym jest sposób destrukcji mostków wiążących zachodzący w trakcie procesu zalewania formy i jej stygnięcia, to znaczy ich kohezyjny charakter, w którym siły adhezji powierzchniowej przewyższają siły kohezji. Poprawę tych niekorzystnych cech spoiwa – złej wybijalności i utrudnionej regenerowalności można osiągnąć wieloma sposobami, do których należą między innymi: modyfikacja spoiwa [7, 8], wprowadzanie dodatków pomocniczych [9] czy zmiana stosowanych utwardzaczy. Należy jednak zauważyć, że istnieją również inne metody poprawy negatywnych cech szkła wodnego jako spoiwa mas formierskich. Należą do nich fizyczne metody utwardzania, do których należą utwardzanie mikrofalowe [10] i suszenie klasyczne [11]. Jak wykazały dotychczasowe badania, obie wymienione metody umożliwiają obniżenie zawartości spoiwa w masie przy zachowaniu odpowiednio wysokich parametrów wytrzymałościowych oraz zmianę charakteru destrukcji mostków wiążących [12]. Obie metody utwardzania umożliwiają ponadto zakwalifikowanie mas ze szkłem wodnym do pierwszej, najwyższej klasy mas, w której kryterium jakości ustalono według wytrzymałości osiąganej na 1% dodatku spoiwa [11]. W warunkach przemysłowych łatwiejsze do zastosowania spośród wymienionych, fizycznych metod utwardzania jest suszenie klasyczne, głównie ze względu na powszechną obecność urządzeń suszarniczych będących na wyposażeniu odlewni.

W procesie suszenia klasycznego dochodzi do dehydratacji szkła wodnego w masie, czego skutkiem jest jej utwardzanie. Zmianę właściwości reologicznych spoiwa przy przejściu ze stanu lepko-sprężystego w ciało kruche opisuje wzór [13]:

The technical literature readily offers a number of specific recommendations regarding the reclamation process of the waste moulding and core sands with inorganic binders, such as e.g. sodium water glass [5]. These recommendations relate mainly to the methods that will result in a possibly exact removal of the film of reacted binder from the surface of the base sand grains. The conventional methods of reclamation include mechanical, pneumatic and thermal reclamation, water-based process or combined techniques [6]. The best effect is the method of wet reclamation, effectively utilizing the hydrophilic properties of the waste binder. However, since this solution is rather costly, mechanical methods are gaining popularity and are frequently applied. Their essence consists in separating the film of reacted binder from the sand grains by vigorous rubbing [6]. The problem in the reclamation of water glass sands is the nature of destruction of the bonding bridges, which are formed when the mould is poured with metal and cooled, in other words, their cohesive character with the forces of surface adhesion are stronger than the cohesive forces. An improvement of these disadvantageous features of the binder, including poor knocking out properties and difficult reclamability, can be achieved in many ways, to mention as an example modification of the binder [7, 8], the use of auxiliary additives [9], or changes in the hardeners used so far. It should be noted that other methods are also available to improve the negative characteristics of water glass as a binder for moulding sands. These include physical methods of hardening, like microwave hardening [10], and the standard drying process [11]. As shown by previous studies, both these methods allow reducing the content of binder in the sand without any substantial harm to the strength parameters, and change the bonding mode of the bridges [12]. Both hardening methods also enable qualifying the sands with water glass as belonging to the first and the highest class of foundry sands, in which the quality criteria are determined based on the strength level achieved at a 1% addition of binder [11]. Under industrial conditions, conventional drying is the easiest one in application from among all the aforementioned physical methods of hardening, mainly due to the drying facilities readily available in all foundries.

The conventional drying process consists in dehydration of water glass in the sand, resulting in its hardening. The change in the rheological properties of binder during its transition from the visco-elastic state into a brittle one is expressed by the following formula [13]:

$$Na_2O \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O + Q \rightarrow Na_2O \cdot nSiO_2 \quad (1)$$

w którym: n, x są współczynnikami stechiometrycznymi.

where: n, x are the stoichiometric coefficients.

Efektem końcowym reakcji dehydratacji jest powstanie bezwodnej warstwy szklistego krzemianu sodu ($Na_2O \cdot nSiO_2$) tworzącej trwałe mostki wiążące. L. Le-

The end result of the dehydration reaction is the formation of an anhydrous layer of glassy sodium silicate ($Na_2O \cdot nSiO_2$) forming stable bonding bridges. Never-

wandowski w swoim opracowaniu [13] wskazuje jednak, że spoiwa, w których podczas utwardzania nie zachodzi reakcja chemiczna, a na skutek krzepnięcia odlewu nie doszło do ich dezaktywacji w wyniku przegrzania, mogą nadawać się do ponownego użycia. Istotą suszenia klasycznego jest przekazywanie ciepła przez konwekcję, która polega na wymianie ciepła pomiędzy powierzchnią ciała stałego a stykającym się z tą powierzchnią gazem. Proces ten jest jednak długi z uwagi na charakter wymiany ciepła między nagrzanym gazem a składnikami masy formierskiej, a przez to narażony na działanie obecnego w powietrzu bezwodnika kwasu węglowego [14].

W badaniach podjęto próbę wyjaśnienia, czy odwrócona reakcja do opisanego za pomocą wzoru (1) zjawiska dehydratacji będzie miała praktyczne znaczenie dla określenia możliwości aktywacji zużytych spoiw nieorganicznych w masach suszonych klasycznie. W badaniach założono, że przez dobór odpowiednich urządzeń służących do przerobu zużytej masy możliwa będzie aktywacja przereagowanego termicznie spoiwa znajdującego się na powierzchni ziaren osnowy kwarcowej. Ponadto odpowiednia kolejność, jak i parametry zabiegów regeneracji mechanicznej suchej, jak i mokrej, powinny zapewnić w możliwie największym stopniu odtworzenie właściwości wiążących spoiwa, przez jego rehydratację.

Efektem badań może być ograniczenie zapotrzebowania na świeży piasek kwarcowy oraz spoiwo. Ma to szczególne znaczenie w dobie restrykcyjnego prawa chroniącego środowisko życia i pracy ludzi oraz zasoby naturalne Ziemi.

2. Metoda badań i wyniki

Do sporządzania użytych w badaniach mas formierskich zastosowano wzorcowy piasek kwarcowy średni 1K o frakcji głównej 0,20/0,16/0,315 z kopalni Grudzeń Las oraz niemodyfikowane szkło wodne sodowe gat. 145 wyprodukowane w Zakładach Chemicznych „Rudniki" SA. Masy przygotowano we wstęgowej mieszarce laboratoryjnej w proporcjach: na 100 cz. wag. masy dozowano 0,5 cz. wag. wody, następnie 1,5 cz. wag. spoiwa. Mieszanie składników trwało 4 minuty. Wprowadzenie do suchego piasku kwarcowego, na początku mieszania, wody gwarantowało redukcję pylenia, ponadto ułatwiało równomierne rozprowadzenie niewielkiej ilości dozowanego spoiwa. Następnie zaformowane masy były poddawane procesowi suszenia w komorze suszarki laboratoryjnej SL 53 TOP+ o pojemności 56 litrów, wyposażonej w wentylator wymuszający termoobieg nagrzanego do 100 ±0,1°C powietrza. W badaniach, w trakcie formowania stosowano zagęszczanie wibracyjne masy na aparacie LUZ-2e.

W celu wytypowania do badań wstępnych możliwości aktywacji zużytej masy przystąpiono do określenia wytrzymałości końcowej R_c^{tk} w szerokim przedziale tem-

theless, as indicated by L. Lewandowski in his study [13], binders in which the chemical reaction has not occurred during hardening, and casting solidification has not resulted in their deactivation due to overheating may be suitable for reuse. The conventional drying process consists in the heat transfer by convection, which relies on the exchange of heat between the solid surface and gas contacting this surface. Obviously, the very nature of heat exchange taking place between the hot gas and moulding sand components makes this process rather long, and because of that threatened by the effect of carbonic acid anhydride present in the air [14].

Therefore, an attempt was made to clarify whether the reaction reverse to the dehydration process described by formula (1) might be of any practical use in the determination of the possibility of activating the waste inorganic binders in moulding sands dried by the standard technique. In the studies it was assumed that by the choice of appropriate devices for processing of the waste moulding sand, it might be possible to activate the thermally reacted binder present on the surface of the silica sand grains. Furthermore, proper sequence and parameters of the mechanical dry and/or wet reclamation should restore, as far as possible, the binding properties of the binder by its rehydration.

A practical benefit of this research will be the reduced demand for fresh silica sand and binder, and this is particularly important in the era of restrictive laws protecting the life environment, work environment and the Earth's natural resources.

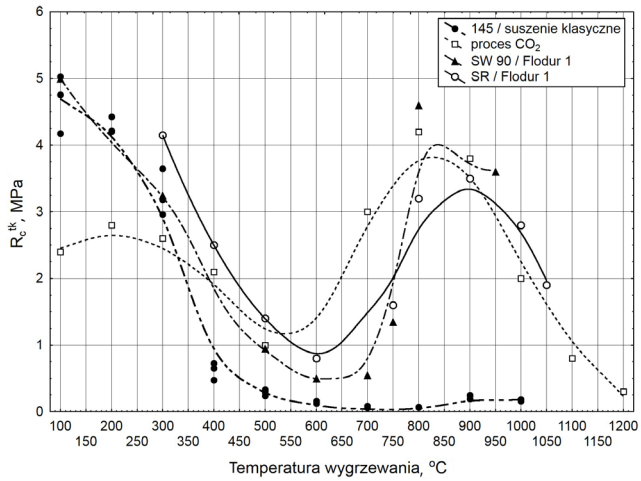
2. Test methods and results

Moulding mixtures were prepared from standard medium-size 1K silica sand with the main fraction of 0.20/0.16/0.315 supplied by the Grudzeń Las mine mixed with an unmodified sodium water glass in grade 145 produced by the "Rudniki" Chemical Plant SA. The sand mixtures were prepared in a laboratory ribbon-type mixer in the following ratios: 0.5 part by weight of water per 100 parts by weight of sand, adding next 1.5 parts by weight of binder. Mixing of components lasted 4 minutes. Introducing water to the dry silica sand at the beginning of the mixing operation ensured the reduced level of dust formation and facilitated a uniform distribution of the small amount of the added binder. Sands after moulding were subjected to a drying process carried out in a 56 litre capacity chamber of the SL 53 TOP+ laboratory drier equipped with a fan forcing the thermocirculation of air heated up to 100 ±0.1°C. During test moulding, the sand mixture was compacted by vibrations in an LUZ-2e apparatus.

To find out before the preliminary tests what the possibilities are to activate the waste sand, a final strength R_c^{tk} was measured in a wide range of temperatures. It was

peratur. Przewidywano, że w zależności od temperatury wygrzewania masa może przejawiać różną zdolność do aktywacji z powodu termicznego przereagowania spoiwa. Masa do badań R_c^{tk} była formowana w próbki cylindryczne zgodnie z PN-H-11073:1983 i suszona w piecu suszarniczym. Po ostygnięciu do temperatury otoczenia próbki były wkładane do komory pieca sylitowego i wygrzewane przez 30 minut w określonej temperaturze co 100°C w przedziale od 100°C do 1000°C. Po procesie wygrzewania próbki były wyjmowane i studzone do temperatury otoczenia na wolnym powietrzu. Po osiągnięciu temperatury otoczenia poddawano je badaniom niszczącym na aparacie do pomiaru wytrzymałości mas formierskich LRuE-2e. Na rysunku 1 przedstawiono zestawienie wytrzymałości R_c^{tk} mas ze spoiwami nieorganicznymi, na podstawie którego można zauważyć efekty stosowania chemicznych sposobów utwardzania oraz fizycznego sposobu suszenia klasycznego.

anticipated that, depending on the baking temperature, the sand may exhibit different reclamability caused by the thermal conversion of the binder. The sand for the R_c^{tk} tests was moulded in cylindrical samples according to PN-H-11073:1983 and dried in an oven. After cooling to ambient temperature, samples were inserted into a sillite furnace chamber and heated for 30 minutes at a predetermined temperature changing every 100°C in the range from 100°C to 1000°C. When the heating process was completed, samples were removed from the furnace and cooled down outdoors to ambient temperature. Samples cooled to ambient temperature were next subjected to destructive tests on an LRuE-2e apparatus to determine their strength properties. Figure 1 compares values of the strength R_c^{tk} obtained in moulding sands with inorganic binders. The results clearly show the effect of the chemical methods of hardening and physical methods of conventional drying.



Rys. 1. Porównanie wpływu temperatury na wytrzymałość końcową mas sporządzonych ze spoiwem:
- *gat. 145 (zawartość 1,5%) / suszenie klasyczne na podstawie badań własnych,*
- *krzemianowym – utwardzanie w procesie CO_2 [15],*
- *modyfikowanym SW90 o module 2,04 i gęstości 1,504 g/cm^3 (zawartość 2,5%) – utwardzanie z zastosowaniem Flodur 1 [16],*
- *SR o module 2,0 (zawartość 2,5%) – utwardzanie z zastosowaniem Flodur 1 [7]*

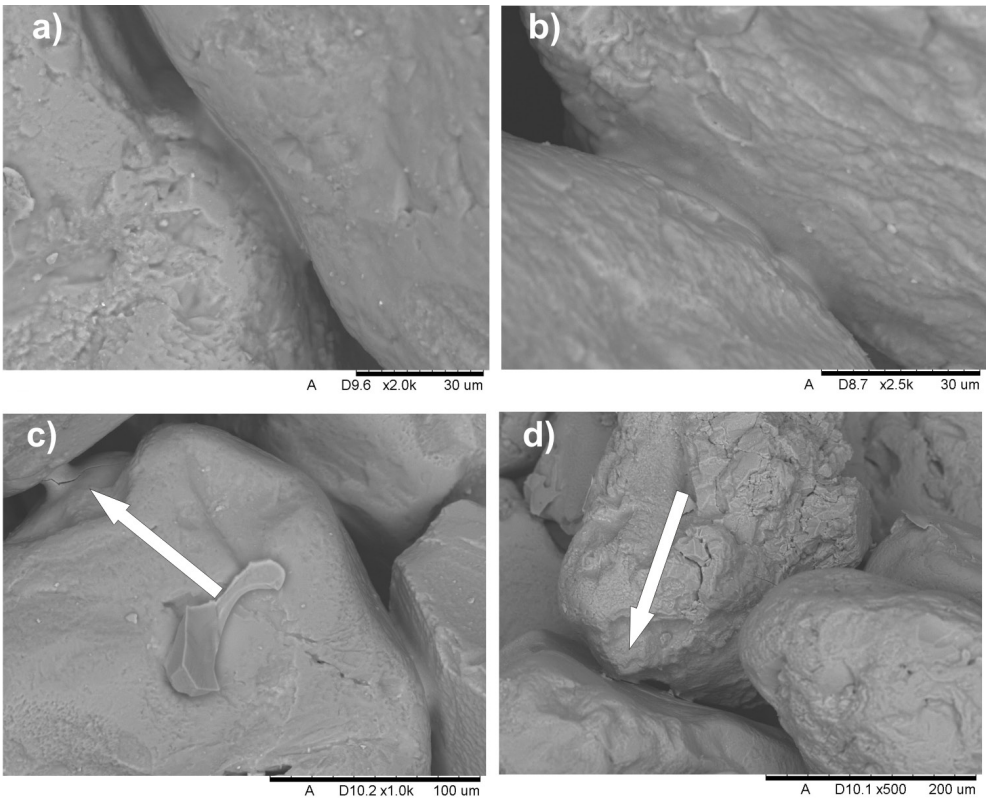
Fig. 1. Baking temperature vs final strength of moulding sands compared for the following binders :
- *grade 145 (content 1.5%) / conventional drying process; based on own studies,*
- *silicate – hardened with CO_2 [15],*
- *modified SW90 with module = 2.04 and a density of 1.504 g/cm^3 (content 2.5%) – hardened with Flodur 1 [16],*
- *SR with module = 2.0 (content 2.5%) – hardened with Flodur 1 [7]*

Jak wynika z analizy wykresu przedstawionego na rysunku 1, najlepsze efekty wytrzymałości po wygrzaniu w temperaturze 100°C osiągnięto dla masy suszonej klasycznie z zawartością spoiwa wynoszącą 1,5%, która odpowiada masie utwardzanej chemicznie za pomocą ciekłego Floduru 1 z 2,5% zawartością spoiwa. Podobnie duża wytrzymałość końcowa obserwowana jest w innych sposobach utwardzania po wygrzewaniu od 100°C do 500°C. Zauważono jednak, że niewielka wytrzymałość końcowa R_c^{tk} w zakresie od 400°C

As is evident from the graph shown in Figure 1, the best strength values after baking at 100°C were obtained for the sand dried in a conventional process, containing binder in an amount of 1.5%, which corresponds to 2.5% binder content in the sand chemically hardened with liquid Flodur 1. Similar high values of the final strength were obtained by other methods of hardening after baking in the range from 100°C to 500°C. It has been noted, however, that, compared to other methods of hardening, low final strength R_c^{tk} in the range of bak-

do 1000°C dla masy suszonej klasycznie, w stosunku do pozostałych metod utwardzania, umożliwia prowadzenie łatwiejszego procesu wybijania. Na rysunku 2 przedstawiono wyniki obserwacji SEM mostków wiążących utrwalonych w procesie suszenia klasycznego, po którym zastosowano wygrzewanie w temperaturze od 100°C do 800°C.

ing temperatures from 400°C to 1000°C, obtained in the sand dried by a conventional process, largely facilitated the knocking out operation. Figure 2 shows the results of SEM examinations of the bonding bridges fixed by the standard drying process, after which baking in the temperature range from 100°C to 800°C was applied.



Rys. 2. Widok mostków wiążących po wygrzewaniu utwardzonej suszeniem klasycznym masy w temperaturze: a) 100°C, b) 300°C, c) i d) 800°C

Fig. 2. The appearance of bonding bridges in sand hardened by standard drying and baked next at: a) 100°C, b) 300°C, c) and d) 800°C

Na podstawie obserwacji wykonanych z użyciem mikroskopu skaningowego (SEM) nie stwierdzono widocznych efektów destrukcji mostków wiążących pod wpływem podwyższonej temperatury w zakresie od 100°C do 300°C (rys. 2a i 2b). W przypadku działania temperatury w zakresie ponad 300°C do 800°C obserwowano pojawianie się coraz większej liczby pęknięć mostków wiążących, jednakże charakter ich destrukcji różnił się w zależności od temperatury wygrzewania. W przypadku temperatur zbliżających się do 800°C charakter tych pęknięć był trudny do zdefiniowania. Obserwowano jednocześnie pęknięcia o charakterze kohezyjnym (rys. 2c), jak i adhezyjnym (rys. 2d). Na podstawie obserwacji mikroskopowych oraz wyników badań wytrzymałości R_c^{tk} stwierdzono, że wpływ na proces aktywacji powierzchni ziaren osnowy, w celu regeneracji przereagowanego termicznie spoiwa, może mieć jego zdolność do wtórnej hydratacji wynikającą

SEM results show that under the effect of elevated temperatures ranging from 100°C to 300°C no visible signs of destruction have appeared in the bonding bridges (Figs. 2a and 2b). Baking at a temperature comprised in the range from 300°C to 800°C revealed numerous cracks formed in the bonding bridges, but mode of their destruction varied and depended on the actual temperature of the baking process. At temperatures approaching 800°C, the nature of those cracks was difficult to define. Both cohesive (Fig. 2c) and adhesive (Fig. 2d) ruptures were detected. The results of microscopic observations and testing of the strength R_c^{tk} have proved that activation of the sand grains surface to enable reclamation of the thermally reacted binder may depend on the ability of this binder to undergo secondary hydration caused by the sand overheating. Therefore, for further studies, the sand was selected which after moulding, standard drying

z temperatury przegrzania masy. Do dalszych badań przeznaczono masę, która po zaformowaniu, suszeniu klasycznym i ostudzeniu była poddawana obciążeniu temperaturowemu 800°C w taki sposób, aby osiągnąć stopień przegrzania masy od 350 ±50°C do 800°C. W tym przedziale temperatur wygrzewania obserwuje się małą wartość wytrzymałości końcowej R_c^{tk}, co może świadczyć o występowaniu niekorzystnych przemian w samym spoiwie, utrudniając tym samym jego planowaną aktywację.

Po wytypowaniu przedziału temperatur, w którym zużyte spoiwo w masie mogło ulec częściowej destrukcji, podjęto badania nad możliwością jego aktywacji. Badania przeprowadzono z zastosowaniem 6 kg masy o składzie podanym na początku niniejszego rozdziału. Po zaformowaniu, suszeniu klasycznym w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 100°C i ostudzeniu, formy zostały poddane obciążeniu temperaturowemu wynoszącemu 800 ±5°C. Dzięki odpowiednio dobranej masie przygotowanych form uzyskano w całej ich objętości nierównomierne przegrzanie wynoszące od 350 ±50°C do 800°C. Po ostudzeniu i rozbiciu form przeprowadzono próby regeneracji spoiwa z wykorzystaniem dwóch urządzeń aktywujących, oznaczonych jako: „typ K" i „typ W". Urządzenie „typu K" realizuje operacje mechaniczne: kruszącо-ocierająco-mieszające z możliwością stosowania intensywnego odpylania w trakcie jego pracy. Urządzenie „typu W" – realizujące operacje ocierająco-mieszające w niewielkiej, zamkniętej komorze. W tabeli 1 zestawiono wybrane do badań wstępnych sposoby wykorzystania urządzeń aktywujących oraz czas prowadzonych w nich operacji.

and cooling was thermally loaded at 800°C in such a way as to obtain the degree of overheating ranging from 350 ±50°C to 800°C. In this range of baking temperatures, a low value of the final strength R_c^{tk} was obtained, which might indicate the occurrence of some adverse changes taking place in the binder and impeding its planned activation.

Having selected the temperature range in which the waste binder in the sand might undergo partial destruction, the possibilities of its activation were next investigated. Tests were made on a 6 kg sand mixture sample of the composition stated at the beginning of this chapter. After moulding, standard drying in a laboratory drier at 100°C followed by cooling, moulds were thermally loaded at 800 ±5°C. With the right weight selected for the prepared moulds, it was possible to achieve within their entire volume an uneven overheating ranging from 350 ±50°C to 800°C. After cooling and knocking out of moulds, tests of the binder reclamation were performed using two activation devices, designated as "K type" and "W type". The "K type" device performed the mechanical operations of crushing, rubbing and mixing with the optional application of an intensive in-process dust extraction. The "W type" device performed rubbing and mixing operations carried out in a small closed chamber. Table 1 compares the operating modes of both activation devices selected for the preliminary tests and time of the conducted operations.

Tabela 1. Zestawienie urządzeń stosowanych w badaniach wstępnych procesu aktywacji spoiw nieorganicznych w zużytych masach suszonych klasycznie

Table 1. List of devices used in the preliminary study of the activation process of inorganic binders in waste sands subjected to standard drying process

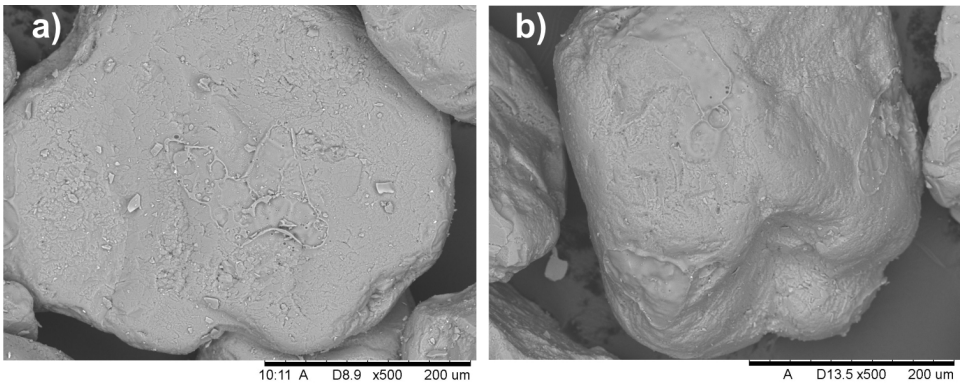
Oznaczenie sposobu aktywacji / Designation of activation mode	Wstępna regeneracja mechaniczna bez odpylania w urządzeniu „typu K" (4 minuty) / Preliminary mechanical reclamation in "K type" device without dust extraction (4 minutes)	Wstępna regeneracja mechaniczna z odpylaniem w urządzeniu „typu K" (4 minuty) / Preliminary mechanical reclamation in "K type" device with dust extraction (4 minutes)	Aktywacja mechaniczna mokra w urządzeniu „typu K" (8 minut) / Mechanical wet activation in "K type" device (8 minutes)	Aktywacja mechaniczna mokra w urządzeniu „typu W" (8 minut) / Mechanical wet activation in "W type" device (8 minutes)
A	tak/yes	–	tak/yes	–
B	–	tak/yes	tak/yes	–
D	–	tak/yes	–	tak/yes

W badaniach wykorzystano możliwości, jakie daje urządzenie „typu K" wyposażone w elementy: kruszącо-rozcierające, których zadaniem było wstępne rozdrobnienie zużytej, wybitej, zbrylonej i ostudzonej do temperatury otoczenia masy. W celu aktywacji powierzchni osnowy kwarcowej zastosowano zabiegi: ocierania

The study used the opportunities offered by the "K type" device equipped with the crushing and grinding elements whose job was to perform preliminary crushing and disintegration of the waste sand, agglomerated in lumps after knocking out and cooled to ambient temperature. To activate the surface of the silica sand grains,

i rozcierania błonki szklistego krzemianu sodu. Na rysunku 3 przedstawiono wyniki obserwacji SEM powierzchni ziaren osnowy kwarcowej po zastosowaniu aktywacji mechanicznej w urządzeniu „typu K" bez odpylania (sposób A) lub z intensywnym odpylaniem (sposoby B i D) masy przegrzanej w zakresie od 350 ±50°C do 800°C.

operations such as rubbing and grinding of the glassy sodium silicate film were performed. Figure 3 shows the results of SEM examinations of the silica sand grains surface after mechanical activation in the "K type" device without dust extraction (method A) and with intensive dedusting (methods B and D) of the sand mixture overheated in the range from 350 ±50°C to 800°C.

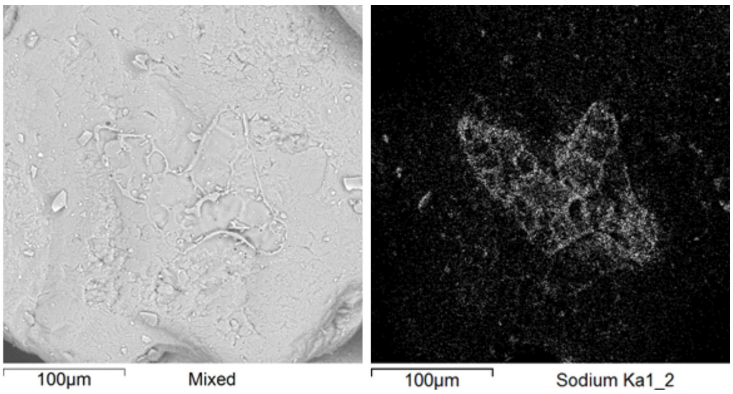


Rys. 3. Stan powierzchni ziaren osnowy po procesie regeneracji mechanicznej wstępnej prowadzonej w urządzeniu „typu K": a) sposób A – bez odpylania, b) sposoby: B i D – z odpylaniem

Fig. 3. Sand grains surface after the preliminary mechanical reclamation carried out in a "K type" device: a) method A – without dust extraction, b) methods B and D – with dust extraction

Analizując wyniki obserwacji SEM powierzchni osnowy kwarcowej po procesie regeneracji mechanicznej wstępnej (rys. 3), ujawniono wpływ zastosowania intensywnego odpylania na obecność fragmentów mostków wiążących na powierzchni przerabianej masy. Stwierdzono większą ilość luźnych cząsteczek o wielkości od 5 µm do 20 µm (rys. 3a) na powierzchni ziaren osnowy niepoddawanej odpylaniu (sposób A), w porównaniu do sposobów B i D, w których to zastosowano intensywne odpylanie (rys. 3b). Uwalniane w trakcie regeneracji mechanicznej wstępnej cząsteczki stanowiły w dużej mierze fragmenty niszczonych mostków wiążących, czego potwierdzeniem może być wykonana analiza EDS na obecność sodu przedstawiona na rysunku 4.

SEM analysis of the silica sand grains surface after the preliminary mechanical reclamation (Fig. 3) revealed the effect of intensive dust extraction on the presence of fragments of the bonding bridges on the surface of the processed sand grains. An increased number of loose particles of the size ranging from 5 µm to 20 µm (Fig. 3a) was observed on the surface of the sand grains without dust extraction (method A) as compared to the grains after intensive dust extraction applied in methods B and D (Fig. 3b). Particles released during the initial mechanical reclamation were mostly fragments of the destroyed bonding bridges, as evidenced by the EDS analysis performed in order to detect the presence of sodium (shown in Figure 4).



Rys. 4. Wyniki analizy EDS wykonanej na powierzchni ziaren osnowy kwarcowej na obecność sodu po regeneracji wstępnej bez odpylania, w urządzeniu „typu K" (sposób A)

Fig. 4. The results of EDS analysis carried out on the silica sand grains surface to detect the presence of sodium after the preliminary reclamation without dust extraction performed in a "K type" device (method A)

3. Dyskusja wyników

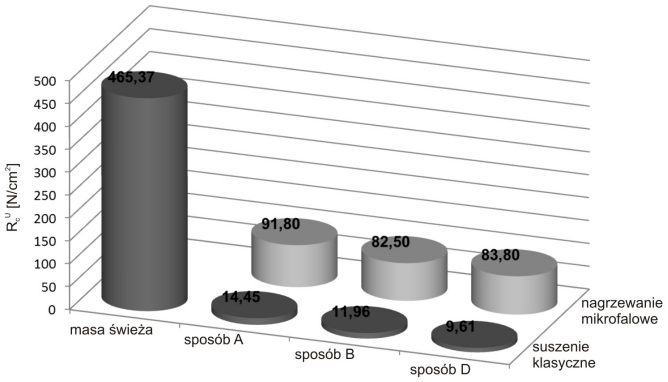
Zmniejszenie ilości cząsteczek, będących efektem regeneracji mechanicznej wstępnej, może mieć wpływ na proces aktywacji przereagowanego termicznie spoiwa, wpływając na ograniczenie jego skuteczności. W celu wyjaśnienia wpływu zastosowanego intensywnego odpylania na skuteczność aktywacji powierzchni ziaren osnowy zastosowano kolejny etap badań z wykorzystaniem elementów towarzyszących regeneracji mokrej. W tym celu zastosowano urządzenia: „typu K" oraz „typu W" (tabela 1), do których komór w trakcie pracy dozowano niewielką, stałą ilość wody. Dzięki temu zabiegowi możliwe było przywrócenie właściwości wiążących zużytemu spoiwu. Po sporządzeniu masy z aktywowanym na powierzchni ziaren osnowy spoiwem podjęto próbę określenia skuteczności zastosowanych sposobów jego regeneracji. W tym celu aktywowaną masę poddawano ponownie procesom: formowania w próbki cylindryczne i utwardzania metodami fizycznymi. Następnie, po ich ostudzeniu do temperatury otoczenia, przystąpiono do badań wytrzymałościowych.

Skuteczność sposobów aktywacji mierzono za pomocą osiąganych przez utwardzone masy wartości wytrzymałości na ściskanie R_c^U. Cylindryczne próbki z mas zawierających zregenerowane spoiwo suszono za pomocą dwóch metod: klasycznie w temperaturze 100°C w czasie 30 minut lub w komorze pieca mikrofalowego o mocy 1000 W przez 4 minuty. Dzięki tym dwóm fizycznym metodom utwardzania możliwe było określenie wpływu otoczenia na powstawanie mostków wiążących z regenerowanego spoiwa. Metoda nagrzewania mikrofalowego, ze względu na szybkość procesu suszenia w całej objętości próbki, umożliwia znaczne ograniczenie wpływu czynników, takich jak: dwutlenek węgla i powolny sposób przekazywania ciepła na proces utwardzania spoiwa. Wyniki badań porównawczych dla obu fizycznych metod utwardzania przedstawiono na rysunku 5. Wartości wytrzymałości na ściskanie R_c^U są wartościami średnimi z trzech oznaczeń. Badania odnoszono do wytrzymałości R_c^U zmierzonej dla masy ze świeżych składników.

3. Discussion of results

The small number of particles after preliminary mechanical reclamation may affect the activation process of the thermally reacted binder and reduce its effectiveness. To clarify the effect of the applied intensive dust extraction on the effectiveness of the sand grains surface activation, the next stage of testing was implemented, and a sequence of operations accompanying the wet reclamation process was performed. For this purpose, the "K type" and "W type" devices were used (Table 1). During operation, into the chambers of these devices, a small constant amount of water was fed to restore the binding properties of the waste binder. After preparing the sand mixture with binder activated on the sand grains surface, the effectiveness of the applied methods of reclamation was investigated. For this purpose, the activated sand was subjected once again to the process of moulding into cylindrical samples and hardened by physical methods. Then, after cooling to ambient temperature, testing of the mechanical properties started.

The efficiency of the activation methods was tested measuring the compressive strength R_c^U of the hardened sands. Cylindrical samples of the sand containing the reclaimed binder were dried by two methods: standard at 100°C for 30 minutes, and in the chamber of a 1000 W microwave oven for 4 minutes. Owing to these two methods of physical hardening it was possible to determine the impact of the environment on the reclaimed binder ability to create the bonding bridges once again. The microwave heating method, by providing a high speed of the drying process, uniform within the whole volume of the sample, has considerably reduced the effect of some factors (mainly the presence of carbon dioxide and slow heat transfer) on the binder hardening process. The results of comparative tests for both physical methods of hardening are shown in Figure 5. The compressive strength R_c^U values are average values from the three measurements. The results were related to the compressive strength R_c^U values measured in the sand mixture prepared from fresh components.



Rys. 5. Wartości wytrzymałości na ściskanie mas utwardzonych metodami fizycznymi: masy świeżej i po procesach aktywacji sposobami: A, B i D

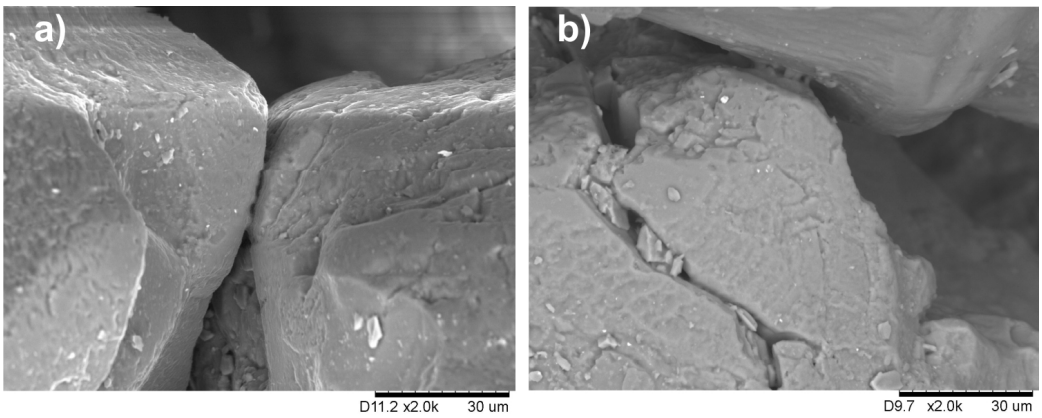
Fig. 5. The compressive strength of sands hardened by physical methods: fresh sand and sand after activation by methods A, B and D

Jak wynika z przeprowadzonych badań, próbki suszone klasycznie nie posiadały zdolności do przenoszenia obciążeń ściskających. Ponadto cechowały je: duża osypliwość i trudność podczas transportu w celu zamontowania ich na urządzeniu pomiarowym. Z tych samych, aktywowanych mas formowano i poddawano nagrzewaniu mikrofalowemu próbki cylindryczne. Dzięki szybkiemu procesowi utwardzania za pomocą fal elektromagnetycznych o częstotliwości 2,45 GHz uzyskano kilkukrotnie większą wytrzymałości R_c^U. Efekt większej wytrzymałości, w porównaniu do próbek suszonych klasycznie, prawdopodobnie został spowodowany ograniczeniem wpływu działania aktywnych związków (np. CO_2) obecnych w gorącym powietrzu w komorze urządzenia suszarniczego. Zastosowanie nagrzewania mikrofalowego umożliwiło uwypuklenie skuteczności sposobów aktywacji w urządzeniach „typu K" i „typu W". Spośród trzech sposobów aktywacji: A, B i D najlepsze rezultaty daje metoda A, w której nie zastosowano odpylania. Brak tego elementu, w trakcie przerobu masy, może stanowić jednak w przyszłości przyczynę pogorszenia się niektórych z jej parametrów technologicznych, w tym: przepuszczalności i ogniotrwałości. Pozostałe dwa sposoby aktywacji (B i D), w których zastosowano odpylanie umożliwiły przywrócenie właściwości wiążących spoiwa w mniejszym stopniu. Należy zatem rozważyć potrzebę stosowania odpylania w kolejnych badaniach nad możliwością cyklicznego prowadzenia procesów aktywacji zużytych mas.

Wyniki badań wytrzymałościowych skonfrontowano z obserwacjami mikroskopowymi prowadzonymi na zbrylonych fragmentach mas: suszonych klasycznie i utwardzanych mikrofalowo. Za pomocą mikroskopu skaningowego prowadzono obserwacje miejsc, w których mogły powstać nowe mostki wiążące z obecnego na powierzchni ziaren osnowy zregenerowanego spoiwa, co przedstawiono na rysunkach 6, 7 i 8.

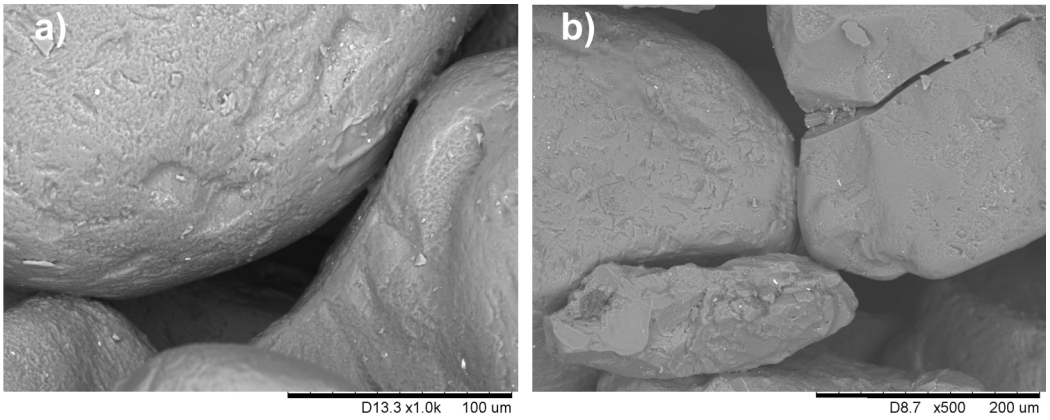
Tests have proved that samples dried by standard method had no ability to carry the compressive loads. They were also characterized by high friability, which caused problems during their handling and mounting in the measuring device. From the same activated sand mixtures, cylindrical samples were moulded and subjected to microwave heating. Owing to the rapid hardening process with electromagnetic waves at a 2.45 GHz frequency, a substantially higher compressive strength R_c^U was obtained. The higher strength values compared to the samples dried in a standard process were probably due to the reduced effect of some active compounds like CO_2 present in the hot air of the drying device chamber. The use of microwave heating has revealed the effectiveness of activation carried out in the "K type" and "W type" devices. Of the three methods of activation A, B and D, the best results were obtained by method A in which the dust extraction was not used. Nevertheless, absence of this operation during sand processing may in the future cause deterioration of some of the sand technological parameters, including permeability and fire resistance. The other two methods of activation, i.e. B and D, using dust extraction restored to a lesser extent the bonding power of the binder. It is therefore necessary to consider the need for dust extraction in subsequent studies on the possibility of cyclic activation of the waste moulding sands.

The results of mechanical tests were confronted with microscopic observations carried out on the lumps of sand mixtures after conventional drying process or microwave hardening. Using SEM, places were revealed where new bonding bridges might be generated from the reclaimed binder present on the surface of the sand grains, as shown in Figures 6, 7 and 8.



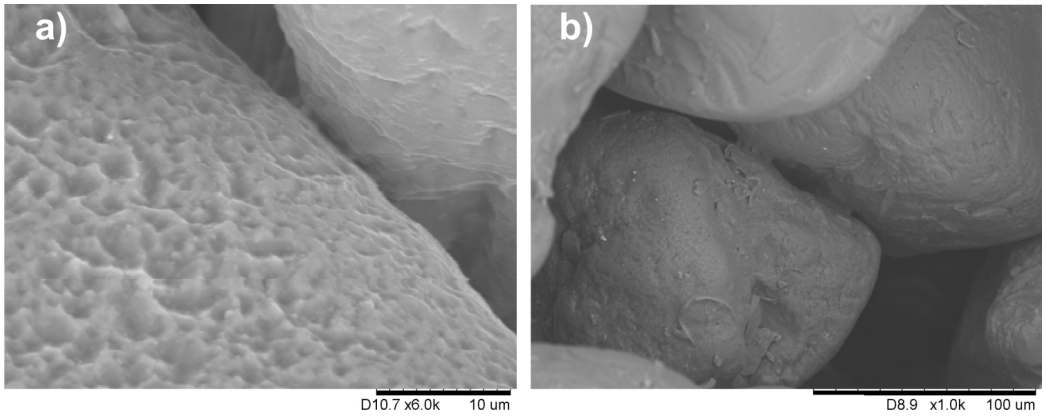
Rys. 6. Widok mostków wiążących powstałych z regenerowanego sposobem A spoiwa po procesie: a) suszenia klasycznego, b) nagrzewania mikrofalowego

Fig. 6. The appearance of bonding bridges in binder reclaimed by method A after the process of: a) conventional drying, b) microwave heating



Rys. 7. Widok mostków wiążących powstałych z regenerowanego sposobem B spoiwa po procesie: a) suszenia klasycznego, b) nagrzewania mikrofalowego

Fig. 7. The appearance of bonding bridges in binder reclaimed by method B after the process of: a) conventional drying, b) microwave heating



Rys. 8. Widok mostków wiążących powstałych z regenerowanego sposobem D spoiwa po procesie: a) suszenia klasycznego, b) nagrzewania mikrofalowego

Fig. 8. The appearance of bonding bridges in binder reclaimed by method D after the process of: a) conventional drying, b) microwave heating

W celu obserwacji mostków wiążących w masach suszonych klasycznie koniecznym było użycie znacznie większych powiększeń (rys. 6a, 7a, 8a) niż w przypadku znacznie bardziej rozbudowanych mostków utrwalonych w procesie nagrzewania mikrofalowego (rys. 6b, 7b, 8b). Obserwacje stanowiły potwierdzenie dla zmierzonych wcześniej wartości R_c^U (rys. 5). Mostki z regenerowanego spoiwa, w obu metodach suszenia charakteryzowały się nieregularnym kształtem, innym od zaobserwowanego – charakterystycznego łagodnego połączenia, właściwego dla mas sporządzonych tylko ze świeżych składników (rys. 2a).

To examine bonding bridges in the sands dried by a conventional process it was necessary to use higher magnifications (Figs. 6a, 7a, 8a) than in the case of much more developed bridges fixed by microwave heating (Figs. 6b, 7b, 8b). The examinations confirmed the values of R_c^U measured previously (Fig. 5). Bridges formed in the binder reclaimed by any of the two drying methods were characterized by an irregular shape, different from the mildly shaped bond contours typical of the sand mixtures prepared from fresh ingredients (Fig. 2a).

4. Wnioski

W badaniach nad możliwością regeneracji zużytych spoiw nieorganicznych potwierdzono występowanie zjawiska wtórnej hydratacji pod wpływem określonych

4. Conclusions

Studies on the possibility to reclaim the waste inorganic binders have proved the occurrence of secondary hydration under the effect of special mechanical

sposobów aktywacji mechanicznej i mokrej utwardzonych suszeniem klasycznym mas ze szkłem wodnym. Uzyskane wyniki badań wytrzymałościowych po procesach aktywacji i powtórnym utwardzeniu mas znalazły potwierdzenie w obserwacjach mikroskopowych w postaci obecności mostków wiążących powstałych z regenerowanego spoiwa. Wytworzone po procesie aktywacji powierzchni ziaren osnowy kwarcowej mostki wiążące różniły się od mostków wytworzonych ze świeżego spoiwa. Nieregularny kształt, mniejsza powierzchnia ich podstaw wskazują przyczynę 5-, 6-krotnie mniejszych wytrzymałości powtórnie utwardzonej, regenerowanej masy. Przyczyną tak małej wytrzymałości może być również destrukcja samego spoiwa na skutek działania temperatury w zakresie od 350 ±50°C do 800°C.

W badaniach wskazano możliwe sposoby aktywacji powierzchni ziaren osnowy, w których znaczenie ma prowadzone w ich trakcie intensywne odpylanie w urządzeniu „typu K". W trakcie realizacji operacji regeneracji mechanicznej wstępnej w tym urządzeniu zaobserwowano większą liczbę pękniętych krucho ziaren osnowy kwarcowej. W przypadku stosowania w celu aktywacji urządzenia „typu W" zjawisko kruszenia ziaren osnowy było ograniczone. Zastosowanie w celach porównawczych dwóch fizycznych metod utwardzania (suszenia klasycznego i nagrzewania mikrofalowego) ujawniło wpływ: konwekcyjnego i objętościowego sposobu utwardzania błonki regenerowanego spoiwa. W szczególności zwrócono uwagę na możliwość negatywnego wpływu obecnego w nagrzanym do 100°C dwutlenku węgla. Przyśpieszenie procesu suszenia wraz z ograniczeniem wpływu aktywnych związków chemicznych podczas utwardzania regenerowanego spoiwa może przyczynić się do dalszego wzrostu wytrzymałości masy. Wykonane badania stanowią podstawę do kontynuacji poszukiwań metody dającej możliwość prowadzenia cyklicznej aktywacji zużytych mas formierskich suszonych klasycznie, tak aby pełniły one rolę ekologicznych mas obiegowych.

activation methods and wet reclamation of water glass sands hardened by the standard drying process. The obtained results of mechanical tests carried out after the processes of activation and re-hardening of sands were confirmed by microscopic examinations showing the presence of bonding bridges formed in the reclaimed binder. Bonding bridges formed as a result of the activation process of the silica sand grains surface differed from the bridges produced by the fresh binder. Irregular shape and small area of their bases accounted for a 5-fold and 6-fold lower strength obtained by the reclaimed and re-hardened moulding sand. Another possible reason for the low strength might be the destruction of the binder under the impact of high temperature during heating in the range of 350 ±50°C to 800°C.

The study has identified possible methods to activate the surface of sand grains, where an important step is intensive dedusting carried out during the activation process in a "K type" device. During the initial mechanical reclamation performed in this device, numerous brittle-cracked silica sand grains were observed. The phenomenon of brittle cracking was largely reduced when activation was moved to a "W type" device. The use for comparison purposes of the two physical methods of hardening (conventional drying vs microwave heating) revealed the effect of convection and bulk hardening of the film of the reclaimed binder. Attention was focused on the potential negative impact of carbon dioxide present in the air preheated to 100°C. Speeding up of the drying process and reducing the effect of active chemical compounds during hardening of the reclaimed binder can contribute to a further increase in the sand strength. The completed studies will make a basis on which the search will continue to find a method, which would enable cyclic activation of the waste moulding sands dried by conventional techniques to restore them to the function of eco-friendly system sands.

Podziękowania

Badania zostały wsparte finansowo z dotacji na działalność statutową nr B40099/K1012.

Acknowledgements

The study was financially supported by grant for the statutory activity No. B40099/K1012.

Literatura/References

1. Grabowska, B. et al. (2013). New BioCo binders containing biopolymers for foundry industry. *Metalurgija*, *52*(1), 47−50.
2. Major-Gabryś, K. (2015). Biodegradable materials as foundry moulding sands binders. *Metalurgija*, *54*(3), 591−593.
3. Jelinek, P. (2005). *The development of inorganic binders for dehydratation microwave curing*. VIII Foundry Conference Technical 2005, Nowa Sól 12−13.05.2005, 5−13 (in Polish).
4. Jina, W. et al. (2009). Properties of sodium silicate sand hardened by microwave heating. *China Foundry*, *6*(3), 191−196.
5. Dańko, R. (2010). Investigations of reclamation ability of used moulding sand with water glass binder and used sand with CO_2 hardened alkaline resin. *Arch. Foundry Eng.*, *10*(spec. is. 2), 33−38.

6. Dańko, J. et al. (2007). Processes and equipment for reclamation of matrix of waste molding sands. Kraków: Scientific Publishing House Akapit (in Polish).
7. Izdebska-Szanda, I. (2008). The study of correlation between the type and amount of modifier and high-temperature transformation sand residual strength of the masses with the modified sodium silicate. *Prace Instytutu Odlewnictwa / Transactions of the Foundry Research Institute*, *48*(1), 47−62, DOI: 10.7356/iod.2008.5 (in Polish).
8. Izdebska-Szanda, I. et al. (2013). Reclamability of moulding sands with new inorganic binders for non-ferrous castings. *Prace Instytutu Odlewnictwa / Transactions of the Foundry Research Institute*, *53*(4), 3−16, DOI: 10.7356/iod.2013.18.
9. Dobosz, S.M. et al. (2008). The mechanism of improving the knock-out properties of moulding sands with water glass. *Arch. Foundry Eng.*, *8*(1), 37−42.
10. Stachowicz, M. et al. (2011). Application of microwaves for innovative hardening of environment-friendly water-glass moulding sands used in manufacture of cast-steel castings. *Arch. Civil Mechanical Eng.*, *11*(1), 209−219.
11. Stachowicz, M. et al. (2012). Pomiar wytrzymałości na zginanie jako metoda oceny jakości spoiwa na przykładzie mas ze szkłem wodnym. *Arch. Foundry Eng.*, *12*(spec. is. 1), 175−178 (in Polish).
12. Stachowicz, M. et al. (2011). Influence of water-glass grade and quantity on residual strength of microwave-hardened moulding sands. Part. 2. *Arch. Foundry Eng.*, *11*(2), 143−148.
13. Lewandowski, J.L. (1997). *Tworzywa na formy odlewnicze*. Kraków: Scientific Publishing House Akapit (in Polish).
14. Chudzikiewicz, R. (1971). *Odlewanie w formach samoutwardzalnych*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne (in Polish).
15. Sakwa, W., Wachelko, T. (1981). *Materials for casting molds and cores*. Katowice: Wydawnictwo „Śląsk” (in Polish).
16. Baliński, A. (2002). Residual strength of molding a hydrated sodium silicate curing ethylene glycol diacetate in the light of the phase transition temperature and the resulting silica gel. Archiwum Technologii Maszyn i Automatyzacji, *22*(1), 11−22.