

*Andrzej Baliński¹***Problemy zaawansowanego utleniania w ekologicznym i technologicznym aspekcie stosowania mas formierskich**

Rola odlewnictwa, pojmowanego jako interdyscyplinarny obszar nauki i techniki, jest zdecydowanie dominująca. O znaczeniu tej tematyki dla gospodarki krajowej świadczy aktualnie realizowany Projekt Badawczy Zamawiany „Nowoczesne tworzywa i procesy technologiczne w odlewnictwie” oraz „Foresight dla odlewnictwa”. Elementy odlewane znajdują zastosowanie we wszystkich dziedzinach życia, w tym w gospodarce. Ogromna ilość maszyn i urządzeń, począwszy od samochodów, poprzez potężne urządzenia energetyczne, a skończywszy na telefonach komórkowych i komputerach, zawiera w swoim zespole odlewy. W wielu urządzeniach, z punktu widzenia ich jakości, walorów eksploatacyjnych, żywotności, masy, właśnie odlewane komponenty mają ważne, a czasami decydujące znaczenie. Dotyczy to szczególnie odlewów bezpiecznych, decydujących o zdrowiu i życiu człowieka (przykładowo stosowanych w dużej ilości w motoryzacji, lotnictwie czy technice kosmicznej). Współczesne odlewnictwo zmierza do uzyskiwania kształtu z fazy ciekłej bliskiego kształtowi ostatecznemu („near net shape”). Biorąc pod uwagę wskaźniki ekonomiczne i funkcjonalności, należy stwierdzić, że metoda odlewania jest jedną z najbardziej efektywnych metod uzyskiwania elementów mających szerokie zastosowanie w takich działach gospodarki narodowej, jak transport, motoryzacja, rolnictwo, budownictwo, przemysł ciężki, elektromaszynowy, zbrojeniowy, optyczny, komputerowy, telekomunikacyjny, a także w medycynie. Trzeba również podkreślić, że technologia odlewnicza stwarza nie tylko pełną możliwość recyklingu wytwarzanych w ten sposób części maszyn i urządzeń, ale umożliwia także włączenie w obieg recyklingu materiałów odpadowych. W ostatnich latach szczególną uwagę zwraca się na takie zagadnienia, jak zabiegi przeprowadzane w procesie topienia ciekłego metalu w celu uzyskania krotnego zwiększenia i poprawy jego właściwości fizykochemicznych. Niezwykle istotne jest również opracowywanie nowych generacji stopów na odlewy o unikatowych właściwościach użytkowych takich metali, jak tytan, magnez, żelazo i aluminium, a także stopów na odlewy o sterowanej strukturze (w tym monokrystalicznej), których przykładem mogą być odlewy specjalnego przeznaczenia z nadstopów niklu. Dużą wagę przywiązuje się do opracowania

¹ Dr hab. inż. prof. Uniwersytetu Pedagogicznego w Krakowie, oraz doc. dr hab. inż. w Instytucie Odlewnictwa w Krakowie.

nowoczesnych technik wytwarzania odlewów gradalnie funkcjonalnych, również w wyniku sterowania polami temperatury, umożliwiających uzyskanie w wybranych, zdeterminowanych wymogami eksploatacji obszarach odlewu odpowiednich właściwości użytkowych. Istotne znaczenie ma także opracowanie nowych technologii wytwarzania odlewanych kompozytów metalowych. Działania te nie byłyby możliwe bez zastosowania najnowocześniejszych technik badawczych. Dotyczy to szczególnie badań umożliwiających opisanie zjawisk termodynamicznych zachodzących w układzie metal – podłoże, w szerokim zakresie temperatur – od temperatury otoczenia do temperatury 2000°C, w wysokiej próżni (10^{-10} hPa) lub założonej atmosferze. Istotne jest również stosowanie technik symulacyjnych i szybkiego prototypowania odlewów.

W zakresie materiałów formierskich konieczne są działania proekologiczne, zmierzające w kierunku ograniczenia emisji szkodliwych i toksycznych gazów powstających w procesie wykonywania odlewów, przez zastosowanie spoiw nowych generacji, minimalizację ilości oraz ograniczenie toksyczności dotychczas stosowanych spoiw w wyniku przeprowadzenia zabiegów fizykochemicznych, opracowanie efektywnych ekonomicznie i technologicznie metod regeneracji osnów ziarnowych i utylizacji odpadów szkodliwych dla środowiska naturalnego.

W kraju około 80% form wykonywanych jest w masach klasycznych z lepiszczem bentonitowym i pyłem węglowym bądź organicznymi nośnikami węgla błyszczącego. Stacje przerobu mas tego typu posiadają odpylanie mokre lub suche. Powstające szlamy lub pyły stanowią znaczne obciążenie dla odlewni. Zawierają one – oprócz kondensatów związków zaliczanych do HAPs – krzemionkę, bentonit zdezaktywowany, bentonit aktywny, nie zdezaktywowane termicznie cząsteczki układów wiążących spoiwo organiczne – utwardzacz (kwasy sulfonowe, pochodne pirydyny, estry, izocjaniany, aminy, sole miedzi, sole amonowe, heksametylenoczweroamina). Dlatego też spodziewane zagospodarowanie tych odpadów przyniesie korzyści dla środowiska naturalnego oraz dla odlewni. Rozwiązanie tego rodzaju zagadnień, zarówno w aspekcie naukowym, jak i utylitarnym, pozwoli na zmniejszenie szkodliwości mas z bentonitem i pyłem węglowym.

Całkowita krajowa produkcja odlewów ze stopów żelaza i metali nieżelaznych w 2005 roku wyniosła 802 000 ton i była zbliżona do produkcji odlewów w 2004 roku. Według szacunkowych danych [1], wielkość produkcji odlewów ze stopów metali nieżelaznych (stopy Al, Cu i Zn) wyniosła w 2005 roku około 187 000 ton, co wskazuje na wzrost udziału tego rodzaju tworzyw w całkowitej produkcji odlewów o około 2,7% w stosunku do 2003 roku i o około 0,5% w stosunku do 2004 roku. Odlewy wytwarzane były z udziałem rdzeni wykonanych z mas ze spoiwami organicznymi (żywice furanowe, fenolowe, poliuretanowe, rezolowe, alkidowe, akrylowe, oleje) i nieorganicznymi (głównie uwodniony krzemian sodu), a także z udziałem powłok ochronnych zawierających związki organiczne. Liczne badania [2–4] wykazały, że stosowanie pyłu węglowego i organicznych nośników węgla błyszczącego, rdzeni ze spoiwami organicznymi oraz powłok ochronnych (alkoholowych lub wodnych) powoduje większość emisji niebezpiecznych zanieczyszczeń powietrza HAPs (*Hazardous Air Pollutions*) podczas procesu wykonywania odlewów w masach klasycznych. Niektóre z nich wytwarzane w największych ilościach to benzen, toluen, ksyleny (o, m, p), naftalen, heksan i pochodne tych związków. Gdy stosowane są

rdzenie ze spoiwami organicznymi, powstają inne HAPs, takie jak fenol, formaldehyd i inne, które mogą występować w znacznych ilościach. Oprócz powyżej podanych HAPs, w procesie wytwarzania odlewów z zastosowaniem mas klasycznych stwierdzono [5, 6] emisję takich związków zaliczanych do HAPs, jak acetaldehyd, akroleina, anilina, pyrokatechina, krezole (o,m,p), kumen, hexan, izoforon, metyl, inden, policykliczne związki organiczne, priopionaldehyd, styren, triethylamin. Nie wszystkie związki powstające w formie podczas i po wypełnieniu jej wnętrza ciekłym metalem są usuwane przez układ odciągowy. Materiały zawierające węgiel i przylegające bezpośrednio do granicy faz forma-metal ulegają całkowitemu lub częściowemu rozkładowi, natomiast położone w większej odległości od tej granicy nie ulegają przemianie. Ponadto chłodniejsze części formy mogą absorbować gazowe węglowodory powstające w obszarach formy o wyższej temperaturze. Można zatem oczekiwać, że część tych gazów będzie ulegać rekondensacji lub absorpcji w obszarach formy oddalonych od granicy faz forma-metal i nie zostaną odprowadzone przez układ odciągowy.

Oprócz wyżej wymienionych związków chemicznych, powstających w procesie wykonywania odlewu, na każdym etapie produkcji odlewów występuje zorganizowana i niezorganizowana emisja pyłów.

Dane dotyczące emisji HAPs (gazy i pyły) w odlewniach krajowych nie są w pełni wystarczające, jednakże na ich podstawie można ocenić rodzaj i skalę zagrożenia, jakie stwarzają dla środowiska naturalnego [7]. Poziom emisji pyłów w procesie przygotowania mas klasycznych (bentonitowych) wynosi 0,001 – 0,044 kg/Mg masy. Przerób i regeneracja mas formierskich jest źródłem emisji pyłów w ilości 0,004 – 0,258 kg/Mg, w zależności od rodzaju urządzenia odpylającego. Emisja zorganizowana zanieczyszczeń z procesu odlewania i chłodzenia form wynosi w przypadku pyłów do 1,071 kg/h, fenolu do 0,082 kg/h, formaldehydu do 0,1548 kg/h, CO do 1,479 kg/h, amoniaku do 0,0475 kg/h, cyjanowodoru do 0,0001 kg/h, WWA do 0,0964 kg/h, węglowodorów alifatycznych do 0,015 kg/h. Operacja usuwania odlewów z form i rdzeni z odlewów powoduje emisję pyłów od 0,04 do 6,9 kg/h.

Powyższe dane dotyczące poziomów emisji szkodliwych pyłów i zanieczyszczeń gazowych zostały określone przy stosowaniu różnego rodzaju urządzeń odpylających (filtry mokre, zraszane i przewalowe, filtry workowe tkaninowe, cyklony) o sprawności odpylania wynoszącej od 31 do 95% w zależności od rodzaju filtra.

Na podstawie przeprowadzonej analizy zużycia materiałów formierskich w odlewniach krajowych można przyjąć, że orientacyjna ilość odpadów pylistych wynosi około 19 000 ton/rok, co stanowi około 20% wszystkich odpadów klasycznych mas formierskich i rdzeniowych. W odpadach pylistych występują pełnowartościowe materiały, które mogą być poddane całkowitemu recyklingowi (aktywny bentonit, pył węglowy, organiczne nośniki węgla błyszczącego) bez pogorszenia właściwości technologicznych i ekologicznych masy formierskiej, pod warunkiem częściowego lub całkowitego usunięcia z nich związków chemicznych zaliczanych do grupy HAPs. Zakłada się, że z całkowitej ilości bentonitu stosowanego do odświeżania mas formierskich, wynoszącej około 23 000 ton/rok oraz mieszanek bentonit-nośnik węgla błyszczącego wynoszącej około 7 000 ton/rok, realnie możliwy będzie odzysk około 3500 ton/rok bentonitu (15%) i około 1000 ton/rok (15%) mieszanek bentonit-nośnik węgla błyszczącego. Uzyskane oszczędności szacuje się na około

2 500 000 zł/rok, przy założeniu aktualnej ceny bentonitu 470 zł/tonę oraz mieszanek bentonit-nośnik węgla błyszczącego 900 zł/tonę.

Rozpatrując ekonomiczny aspekt omawianego zagadnienia, nie sposób pominąć kosztów, jakie ponoszą odlewnie w związku z gazowymi emisjami oraz składowaniem zużytych mas formierskich i pyłów na wysypiskach [8]. Przykładowe koszty (w zł/kg), związane z emisją gazów do powietrza są następujące: aldehydy, alkohole – 1,0; amoniak – 0,34; benzen – 6,83; benzo/a/piren – 298,78; SO₂ – 0,42; CO₂ – 0,23 zł/tonę; CO – 0,11; etery – 0,23; ketony – 1,0; tlenki azotu – 0,42; węglowodory alifatyczne – 0,11; WWA – 1,14; pyły krzemowe (>30% wolnej krzemionki) – 1,17; pyły węglowo-grafitowe – 1,17; pyły pozostałe – 0,46. Koszty składowania zużytej masy formierskiej i rdzeniowej oraz pyłów z gazów odlotowych wynoszą 49,40 zł/tonę. Roczne koszty, które muszą ponieść odlewnie krajowe za składowanie na wysypiskach pyłów z przemysłu odlewniczego wynoszą zatem około 1 300 000 zł. Koszty związane z emisją gazów i pyłów do atmosfery są aktualnie trudne do oszacowania ze względu na brak dostępności aktualnych wielkości tych emisji.

Polska nadal należy do krajów o największej w Europie ilości wytwarzanych odpadów przemysłowych. Stopień ich gospodarczego wykorzystania wynosi poniżej 70%, a zaledwie około 0,5% unieszkodliwia się inaczej niż przez składowanie. Przeciwdziałanie temu niekorzystnemu zjawisku jest zatem wysoce uzasadnione zarówno w aspekcie ekonomii, jak i ekologii. Świadczą o tym polskie Akty prawne w gospodarce odpadami, dotyczące II Polityki Ekologicznej Państwa przyjętej przez Sejm w lipcu 2001 roku, Uchwała Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 8 maja 2003 roku w sprawie przyjęcia „Polityki Ekologicznej Państwa na lata 2003–2006 z uwzględnieniem perspektywy na lata 2007–2010” oraz „Program wykonawczy do II Polityki Ekologicznej Państwa”. Akty te są ściśle powiązane z przepisami Unii Europejskiej z zakresie odpadów, a szczególnie z dyrektywą Rady 75/442/EEC zmienionej dyrektywą Rady 91/156/EEC określającej ramy prawne dla gospodarowania odpadami w Unii Europejskiej. Dyrektywa ta nakłada na państwa członkowskie wymóg zapewnienia odzysku lub usuwania odpadów w sposób niezagrażający życiu ludzkiemu i niepowodujący szkód w środowisku [9].

Doniesienia w literaturze oraz uzyskane informacje wskazują na prowadzenie intensywnych prac badawczych przez ośrodki naukowe w Europie, Stanach Zjednoczonych oraz Japonii, dotyczących zagadnień utylizacji chemicznej.

Jedną z ważnych metod, pozwalających na ograniczenie emisji toksycznych związków, powstających w procesie wytwarzania odlewów, jest zaawansowane utlenianie (AO) wybranych związków chemicznych w celu neutralizacji ich negatywnego oddziaływania. Zagadnienia te były przedmiotem wielu nie zawsze związanych z odlewnictwem badań. Dotyczyły one badań kinetyki reakcji utleniania i powstających produktów w wodzie pitnej [10–12], a także procesu utleniania benzenu [3, 5] czy fenoli [13]. Wzrastające wymagania ekonomiczne i ekologiczne zmuszają odlewnie na całym świecie do bardziej opłacalnej produkcji oraz minimalizacji szkodliwych odpadów, zarówno gazowych, jak i stałych. Pod koniec lat 90. ubiegłego wieku pojawiły się w literaturze pierwsze doniesienia dotyczące zastosowania procesu AO w przemyśle odlewniczym [2, 13–16]. Powszechnie stosowane w masie formierskiej dodatki pyłu węglowego, nośniki organiczne węgla błyszczącego oraz fenolowe, uretanowe i inne organiczne spoiwa mas rdzeniowych są głównym

źródłem zanieczyszczenia powietrza. Niestety, zmniejszenie ilości tego rodzaju dodatków wprowadzanych do mas formierskich powoduje znaczące pogorszenie jakości odlewów. Proces zaawansowanego utleniania (AO) jest ogólnie definiowany jako proces utleniania zachodzący w fazie wodnej, obejmujący tworzenie się rodników wodorotlenowych jako produktu pośredniego bądź pośrednich produktów w sterujących procesach utleniających, powodujących przemianę i/lub rozkład określonych zanieczyszczeń. W procesie AO można stosować techniki chemiczne, fotochemiczne, sonochemiczne, radiacyjne lub ich różne kombinacje prowadzące do chemicznego rozkładu zanieczyszczeń.

Proces AO daje możliwości znacznej redukcji emisji szkodliwych i toksycznych substancji. W pewnych warunkach, w systemie AO, znaczna część węgla może zostać przekształcona w węgiel aktywny i służyć jako adsorbent LZO (Lotnych Związków Organicznych) i HAPs (*Hazardous Air Pollutions*). Ponadto substancje stosowane w AO mogą reagować i degradować niektóre związki organiczne, obecne w klasycznej masie formierskiej. W zależności od ilości czynników utleniających oraz wartości pH, w której reakcje przebiegają, procesy utleniania rozkładają zanieczyszczenia organiczne na kilka sposobów, obejmujących bezpośrednie utlenianie, pośrednie utlenianie i bezpośrednią fotolizę. Przykładowo, stosując jako utleniacze ozon cząsteczkowy i nadtlenek wodoru, pośredni produkt może powstawać w wyniku połączenia ozonu i nadtlenku wodoru, a z kolei rodniki te mogą być zaangażowane w reakcjach zarówno utleniania, jak i redukcji. Substancje rodnikowe służące do usuwania zanieczyszczeń, powstałe w procesie AO, mogą stać się szczególnie reaktywne w podwyższonych temperaturach, występujących w klasycznych masach formierskich podczas ich zalewania ciekłym metalem. Teoretycznie jest możliwe, że rodniki łączą się z takimi zanieczyszczeniami, jak benzen, toluen i fenol w wyniku addycji lub absorpcji. Według tych mechanizmów, LZO mogłyby ulec częściowemu rozłożeniu. W procesie AO możliwy jest też mechanizm zmian właściwości adsorbcyjnych bentonitu i innych składników klasycznych mas formierskich, co powinno wpływać na wzrost ich właściwości adhezyjnych.

W kilku odlewniach amerykańskich [2] zastosowano system AO w produkcji klasycznych mas formierskich (bentonitowych). Przeprowadzone badania wykazały redukcję emisji LZO o 20–70%. Stwierdzono zmniejszenie zużycia pyłu węglowego i bentonitu o 20–35% przy zachowaniu odpowiednich właściwości technologicznych mas formierskich.

Dane przekazane z innej odlewni amerykańskiej [15] wskazały na redukcję emisji LZO o 50–60% zarówno w przypadku wytwarzania odlewów rdzeniowych (masa rdzeniowa ze spoiwem organicznym), jak i bez rdzeni. Odlewnia ta uzyskała 45–50% redukcji emisji benzenu w przypadku odlewów rdzeniowych i 35–40% dla odlewów nie rdzeniowych. Emisje te stopniowo malały w okresie 3–12 miesięcy po zainstalowaniu systemu AO.

W kolejnej odlewni amerykańskiej [15] posiadającej system AO stwierdzono zmniejszenie emisji całkowitej LZO o 74% i spadek emisji benzenu o 65% przy stosowaniu rdzeni wykonanych z mas ze spoiwem fenolowo-mocznikowym. Zaobserwowano również zmniejszenie całkowitej emisji LZO o 48% przy produkcji odlewów z zastosowaniem rdzeni wykonanych z udziałem organicznych spoiw żywicznych. W przypadku odlewów nie rdzeniowych emisja benzenu zmniejszyła

się o 45%, a w przypadku odlewów rdzeniowanych o 19%. Stwierdzono również zmniejszenie strat prażenia (LOI) z 5,44% do 3,65%, bez pogorszenia jakości powierzchni odlewów, co jest związane z wyżej wspomnianą redukcją emisji.

Pomimo że proces AO jest stosowany w odlewniach od kilku lat, nadal nie zostały w pełni wyjaśnione jego podstawy [2, 15, 16].

W wyniku zastosowania metody superutleniania w odniesieniu do warunków krajowych, należy spodziewać się następujących efektów utylitarnych:

a) zmniejszenie emisji gazów (także tych zaliczanych do HAPs) z form odlewniczych,

b) zmniejszenie ilości odpadów i kosztów ich składowania,

c) zmniejszenie toksyczności odpadów,

d) zmniejszenie ilości stosowanego bentonitu, pyłu węglowego i nośników organicznych węgla błyszczącego w wyniku jego odzysku z pyłów odpadowych i poprawy właściwości technologicznych mas formierskich.

Bibliografia

- [1] Pachota M., Kryczek A., *Informacja o produkcji odlewów w Polsce w 2005 roku*, Odlewnictwo – Nauka i Praktyka, 2006, nr 2, s. 37–41
- [2] Cannon F.S. i in., *Emission Studium At a Test Foundry using an Advanced Oxidation-Clear Water System*, „AFS Transactions” 2003, vol. 111, pp. 579–598
- [3] Ashburn C., i in., *Carbonaceous Additives and Emission of Benzene During Metalcasting Process*, „AFS Transactions”, 1998, vol. 106, pp. 293–299
- [4] McKinley M.D., Jefcoat I.A., Hertz N.J., Frederic C., *Air Emissions from Foundries. A Current Survey of Literature, Suppliers and Foundryman*, „AFS Transactions”, 1993, vol. 101, pp. 979–990
- [5] Cannon F.S., Voight R.C., Furness J.C., *Non-Incineration Treatment to Reduce Benzene and VOC Emissions from Greensand System*, Final Report U.S. Department of Energy, 2002, DE-FC 0799 ID13719
- [6] Technicon LLC, Casting Emission Reduction Programm (CERP), Baseline Testing Emission Results Production Foundry, February 2000
- [7] Bagińska E. i in., *Przewodnik w zakresie najlepszych dostępnych technik (NDT) – Wytyczne dla branży odlewniczej*, Wydaw. Ministerstwo Środowiska, 2005
- [8] Rozporządzenie Rady Ministrów z 20.12.2005 w sprawie opłat za korzystanie ze środowiska
- [9] Karuga S., *Przegląd przepisów Unii Europejskiej w zakresie odpadów, w tym odpadów niebezpiecznych i specjalnych*, www.otzo.most.org.pl
- [10] Beltram F.J., Gonzales M., Gonzales J.F., *Industrial Wastewater Advanced Oxidation. Part I. UV Raduaiton in Presence and Absence of Hydrogen Peroxide*, Water Research 1997, vol. 31, no 10, pp. 2405–2428
- [11] Beltram F.J., Encinar J., Gonzales J.F., *Industraial Wastewater Advanced Oxidation. Part II. Ozone Combined With Hydrogen Peroxide or UV Radiation*, Water Research 1997, vol. 31, no 10, pp. 2415–2428

- [12] Gunten U. von, *Ozonation of Drinking Water. Part I. Oxidation Kinetics and Product Formation*, Water Research, 2003, vol. 37, pp. 1443–1467
- [13] Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E., Rodrigues M., *Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation*, Water Research, 2002, vol. 36, pp. 1034–1042
- [14] Westhof E., Meiser L., Schädlich-Stubenrauck J., *Sand Regenerierung und Staubinertisierung mit Hilfe überkritischer Fluide*, Giesserei, 1998, no. 5, pp. 35–40
- [15] Wang Y., Cannon F.S., Neill D., Crawford K., Voight R.C., *Effects of Advanced Oxidation Treatment on Green Sand Properties and Emissions*, AFS Transactions, 2004, vol. 112, pp. 635–648
- [16] Hrazdira D., Rusin K., Ciganek M., *Oxidační procesy v bentonitových směsích*, 2004, Česká Slévárenská Společnost, s. 131–142

Superoxidation problems in the ecological and technological aspect of the moulding sands

Abstract

The article presents consequential problems of the toxic emission of the chemical compounds (hazardous air pollutions) from the moulding sands in the casting process. Described one of the methods of the decrease toxic chemical compounds and injurious waste material, implicit from the processes of the advanced oxidation. Ecological, economic and technological advantages, as a consequential usings advanced oxidation, was described.

Key words: moulding sands, environment, oxidation