

Andrzej Baliński

Problemy utylizacji pyłów odpadowych powstających w procesie mechanicznej regeneracji osnowy ceramicznej mas formierskich

Wytyczne techniczne [1] opracowane przez Techniczną Grupę Roboczą Konwencji Bazylejskiej i przyjęte na Siódmym Posiedzeniu Konferencji Stron Konwencji Bazylejskiej w październiku 2004 roku, dotyczące „zgodnego z wymaganiami środowiska gospodarowania odpadami składającymi się z trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO) zawierającymi takie zanieczyszczenia lub nimi skażonymi”, przewidują między innymi metody destrukcji i nieodwracalnej transformacji odpadów poprzez oczyszczanie fizyczno-chemiczne (*D9*), spalanie na ziemi (*I10*) oraz stosowanie jako paliwa (w sposób inny niż w procesie bezpośredniego spopielenia) lub w inny sposób, do wytwarzania energii (*RJ*). Do preferowanych metod zalicza się:

1. Spopielenie w piecach do wypalania cementu

W piecach cementowych można utylizować zarówno odpady płynne, jak i stałe. Nowe systemy pieców cementowych z 5-cyklonowymi etapami podgrzewania wstępnego wymagają średnio 2,900–3,200 MJ dla wytworzenia 1 Mg masy klinkierowej.

2. Spopielenie odpadów niebezpiecznych

Spopielenie niebezpiecznych odpadów jest oparte na procesie spalania o regulowanym płomieniu, stosowanym do utylizacji zanieczyszczeń organicznych, głównie w obrotowych piecach do wypalania cementu. W typowych warunkach proces utylizacji obejmuje podgrzewanie do temperatury powyżej 850°C lub też, jeżeli zawartość chloru jest powyżej 1%, do temperatury powyżej 1100°C. Piece te mogą być zaprojektowane do utylizacji odpadów w dowolnym stężeniu, lub w jakiegokolwiek postaci fizycznej (gazy, ciecze, substancje stałe, szlamy i zawiesiny).

3. Nadkrytyczne (*SCWO*) i subkrytyczne utlenianie wody

Proces *SCWO* i subkrytyczne utlenianie w wodzie polega na obróbce odpadów w układzie zamkniętym z zastosowaniem czynnika utleniającego (takiego jak tlen, nadtlenek wodoru, azotyn, azotan itp.) w wodzie, w temperaturze i ciśnieniu powyżej punktu krytycznego dla wody (374°C i 218 atmosfer) i poniżej warunków subkrytycznych (370°C i 262 atmosfery). W tych warunkach materiały organiczne stają się rozpuszczalne w wodzie, gdzie ulegają utlenianiu, tworząc dwutlenek węgla, wodę oraz kwasy nieorganiczne i sole.

Zarówno technologia *SCWO*, jak i podkrytyczne utlenianie wody nadają się do utylizacji wszystkich rodzajów odpadów, przy czym cząstki substancji stałych powinny mieć średnicę poniżej 200 μm (Japońska Fundacja Gospodarki Odpadami Przemysłowymi, 1999). Zawartość związków organicznych w odpadzie jest ograniczona do poniżej 20%. Zapotrzebowanie na energię jest stosunkowo duże, głównie ze względu na skojarzenie wysokich temperatur i wysokich ciśnień. Stosowane w tym procesie wysokie temperatury i ciśnienia wymagają stosowania specjalnych zabezpieczeń.

4. Zaawansowane utlenianie (*AO*)

Pod koniec lat 90. ubiegłego wieku pojawiły się pierwsze doniesienia dotyczące zastosowania procesu *AO* w przemyśle odlewniczym [2, 3–6]. 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. 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. Substancje stosowane w *AO* mogą reagować i degradować niektóre związki organiczne, obecne w masie formierskiej. Przykładowo, stosując jako utleniacze ozon cząsteczkowy i nadtlenek wodoru, pośredni produkt może powstawać w wyniku połączenia ozonu i nadtlenu wodoru, a z kolei rodniki te mogą być zaangażowane w reakcjach zarówno utleniania, jak i redukcji. Teoretycznie jest możliwe, że rodniki łączą się z takimi zanieczyszczeniami, jak benzen, toluen i fenol w wyniku addycji lub adsorpcji. Według tych mechanizmów, *ŁZO* mogłyby ulec częściowemu rozłożeniu.

Pomimo że proces *AO* jest stosowany w odlewniach od kilku lat, nadal nie w pełni zostały wyjaśnione jego podstawy [2, 5, 6].

W sytuacji kiedy ani zniszczenie, ani nieodwracalna transformacja nie stanowią preferowanej w odniesieniu do środowiska opcji dla odpadów o zawartości *TZO* powyżej minimalnego poziomu, dany kraj może wówczas zezwolić na usunięcie takich odpadów przy użyciu metod innych niż wymienione.

Odpowiednie władze na szczeblu krajowym powinny dokładać starań, by zniszczenie lub nieodwracalna utylizacja zawartości *TZO* wykonane były zgodnie z najlepszym dla środowiska postępowaniem lub przy użyciu najlepszej dostępnej technologii.

Polska należy do krajów charakteryzujących się jedną z największych w Europie ilością wytwarzanych odpadów przemysłowych. Odpady te wykorzystywane są gospodarczo poniżej 70%, natomiast pozostałe odpady są unieszkodliwiane zaledwie w około 0,5%. Wszelkie działania badawcze zmierzające do ograniczenia ilości odpadów są więc uzasadnione, zarówno w aspekcie ekonomicznym, jak i ekologicznym. Świadczą o tym polskie akty prawne o gospodarce odpadami, związane z realizacją II Polityki Ekologicznej Państwa (2001–2010), ściśle związane z przepisami Unii Europejskiej, dotyczącymi odpadów [7].

Odlewnie należą do zakładów przemysłowych wytwarzających w procesie produkcji odlewów strumień różnorodnych odpadów (75 kodów odpadów

klasyfikowanych zgodnie z rozporządzeniem Ministerstwa Środowiska w sprawie katalogu odpadów [8]). W przypadku odpadów powstających w procesie wykonywania odlewów należy rozważyć dwa aspekty, które mogą decydować o ich szkodliwości dla środowiska [9]:

- związki wchodzące w skład składników, które są stosowane przy produkcji materiałów wyjściowych, a z których potem powstają odpady,
- związki, które mogą się tworzyć w wyniku procesów termicznych i będą przedostawać się do odpadów.

Zgodnie z załącznikiem 3 do rozporządzenia [10] można stwierdzić, że jeżeli stężenia tych substancji mają mniejszą wartość od podanych, odpad uznaje się za nieposiadający składników i właściwości odpadu niebezpiecznego.

Odlewy wytwarzane są 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, 11, 12] 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* (*Hazardom Air Pollutions*) podczas procesu wykonywania odlewów

Do odpadów generowanych przez odlewnie, mogących w istotny sposób oddziaływać na środowisko, należy zaliczyć odpadowe masy rdzeniowe i formierskie oraz pyły. Należą one do grupy odpadów innych niż niebezpieczne, a o ich wykorzystaniu gospodarczym decydują głównie względy technologiczne, ale także kryteria ochrony środowiska [1]. W przypadku odpadowych pyłów z procesów odlewniczych, ich zagospodarowanie jest bardzo ograniczone. Szczególnie dotyczy to pyłów pochodzących z regeneracji mechanicznej osnowy ziarnowej stosowanej w technologii wytwarzania masy formierskiej ze spoiwami organicznymi (żywicami syntetycznymi), utwardzanymi w procesach kwaśnych i zasadowych. Wynika to z obecności w nich dużej ilości związków organicznych zawartych w spoiwie usuniętym z powierzchni ziaren ognioodpornej osnowy. Tego rodzaju odpad, niepoddany procesowi recyklingu i/lub neutralizacji, określany jest jako swoista „borna ekologiczna”.

Przeprowadzone badania [13] wykazały, że intensyfikacja emisji toksycznych i szkodliwych gazów, powstających w wyniku rozkładu termicznego żywicy syntetycznej stosowanej jako spoiwo masy formierskiej lub rdzeniowej, wzrasta w funkcji temperatury. W temperaturze 1100°C następuje emisja następujących gazów (mg/kg masy formierskiej): cyjanowodór (186,0–256,0 dla żywicy mocznikowo-formaldehidowej; 0,96–1,04 dla żywicy fenolowo-formaldehidowej), fenol (40,7–51,3 dla żywicy fenolowo-formaldehidowej; 31,0–39,0 dla żywicy fenolowej), benzen (98,0–102,0 dla żywicy fenolowo-formaldehidowej; 34,0–36,0 dla żywicy fenolowej), toluen (104,0–110,0 dla żywicy fenolowo-formaldehidowej), ksyleny (1,1–1,4 dla żywicy fenolowo-formaldehidowej), siarkowodór (233,0–261,0 dla żywicy fenolowo-formaldehidowej; 93,0–239,0 dla żywicy fenolowej), amoniak (683,0–1043,0 dla żywicy mocznikowo-formaldehidowej), dwutlenek siarki (148,0–278,0 dla żywicy fenolowo-formaldehidowej; 1015,0–1033,0 dla żywicy fenolowej).

Należy podkreślić, że powyższe wartości zostały określone dla masy formierskiej zawierającej w swoim składzie 1,7–2,0% spoiwa w postaci żywicy syntetycznej. W przypadku rozpatrywanych pyłów odpadowych pochodzących z regeneracji mechanicznej osnowy ziarnowej, ilość substancji organicznej jest oceniana na około 30–40% [1, 14, 15].

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 [16]. 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 wartości tych emisji.

Stały rozwój nowoczesnych technologii formy i rdzenia oraz coraz większe wymagania stawiane odlewniom w zakresie ekologii implikują konieczność zwrócenia szczególnej uwagi na problem regeneracji zużytej osnowy ziarnowej masy formierskiej i rdzeniowej ze spoiwami organicznymi (żywicami syntetycznymi) oraz powstających w wyniku regeneracji mechanicznej odpadów. Są one źródłem koncentracji szkodliwych dla otoczenia składników, co może wpłynąć na zmianę ich kwalifikacji na odpad niebezpieczny. Dlatego celowe jest przeprowadzenie recyklingu odpadowych pyłów poregeneracyjnych, zawierających spoiwa organiczne. Recykling taki może być prawdopodobnie realizowany w dwóch etapach:

- I. Aktywacja pyłów poregeneracyjnych, umożliwiająca zmniejszenie emisji szkodliwych związków występujących w fazie gazowej, takich jak cyjanowodór, fenol, formaldehyd, siarkowodór, benzen, toluen, ksylen (577iY), amoniak, tlenki azotu, dwutlenek siarki oraz lotnych związków organicznych (ŁZO), które tworzą się podczas zalewania ciekłym metalem form wykonanych z udziałem tych pyłów.
- II. Wprowadzenie pyłów poregeneracyjnych po procesie ich dezaktywacji w skład klasycznej masy formierskiej (z lepiszczem w postaci bentonitu) oraz masy formierskiej z nieorganicznym spoiwem (uwodnionym krzemianem sodu) modyfikowanym chemicznie za pomocą morfoaktywnych, organofunkcyjnych związków.

Realizacja tego rodzaju zagadnień wymaga jednak wyjaśnienia wpływu aktywnego utleniania (AO) ultradźwięków oraz dodatków polimerycznych (polielektrolitów) na mechanizm ograniczenia emisji szkodliwych związków pochodzących z rozkładu termicznego spoiw organicznych (żywic syntetycznych) utwardzanych w procesie kwaśnym i zasadowym, występujących w odpadach nano- i mikropyłów pochodzących z mechanicznej regeneracji osnowy ziarnowej. Dodatek polielektrolitów o określonej strukturze cząsteczki, stopniu jonizacji i konformacjach łańcucha prawdopodobnie umożliwi nie tylko poprawę stopnia dyspersji i homogeniczności

zawiesin poddawanych procesowi *AO*, lecz również regulację rozkładu wielkości porów oraz stopnia hydrofobowości powierzchni ziaren. Może to wywrzeć, przez promowanie selektywnej adsorpcji szkodliwych związków na powierzchniach modyfikowanych ziaren, istotny wpływ na efektywność usuwania szkodliwych substancji w tych procesach

Ponadto należy zwrócić uwagę na zmiany właściwości termicznych masy formierskiej, zawierającej w swoim składzie modyfikowane pyły poregeneracyjne. Znajomość wartości istotnych współczynników termofizycznych jest niezbędna dla przeprowadzenia prawidłowej i wiarygodnej symulacji komputerowej, zmierzającej do minimalizacji wad odlewów wytwarzanych z zastosowaniem masy formierskiej, zawierającej w swoim składzie dezaktywowane (w aspekcie ich negatywnego oddziaływania na otoczenie), organiczne materiały odpadowe.

W wyniku zastosowania metody opracowanej na podstawie analizy zjawisk fizykochemicznych zachodzących w procesie *AO*, w odniesieniu do warunków krajowych, należy spodziewać się następujących efektów użytkowych:

- a) zmniejszenie emisji gazów (także tych zaliczanych do *HAPs*) z form i rdzeni,
- b) zmniejszenie ilości odpadów i kosztów ich składowania,
- c) zmniejszenie toksyczności odpadów,
- d) wstępne badania [1] wykazały, że istnieje możliwość zastosowania modyfikowanych, dezaktywowanych pyłów odpadowych z mechanicznej regeneracji osnowy ziarnowej masy formierskiej ze spoiwami organicznymi jako częściowego zamiennika pyłu węglowego, wprowadzanego w skład masy z lepiszczem bentonitowym,
- e) korzystne jest również zastosowanie tych pyłów jako składnika masy formierskiej zmodyfikowanym chemicznie spoiwem nieorganicznym (uwodnionym krzemianem sodu), w aspekcie poprawy jej temperaturowej charakterystyki zmian wytrzymałości końcowej.

Suma tych efektów niewątpliwie umożliwi uzyskanie znaczącego efektu ekonomicznego powiązanego z efektem ekologicznym, co jest zgodne z ideą zrównoważonego rozwoju.

Literatura

- [1] Praca zespołowa, *Prace nad identyfikacją i zagospodarowanie odpadów poregeneracyjnych, w szczególności z technologii mas ze spoiwami organicznymi, działalność statutowa, zlec. 8011/00*, Instytut Odlewnictwa, 2009
- [2] Głowacki C.R., Crandell G.R., Cannon F.S., Clobes J.K., Yoight R.C., Furness J.S., McComb B. A.Q., Knight S.M., *Emission Studium At a Test Foundry using an Advanced Oxidation-Clear Water System*, AFS Transactions, 2003, vol. III, s. 579–598
- [3] Esplugas S., Gimenez J., Contreras S., Pascual E., Rodrigues M., *Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation*, Water Research, 2002, vol. 36, s. 1034–1042
- [4] Westhof E., Meiser L., Schadlich-Stubenrauck J., *Sand Regenerierung und Staubinertisierung mit Hilfe uberkritischer Fluide*, Giesserei, 1998, no. 5, s. 35–40
- [5] Wang Y., Cannon F.S., Neill D., Crawford K., Yoight R.C., *Effects of Advanced Oxidation Treatment on Green Sand Properties and Emissions*, AFS Transactions, 2004, vol. 112, s. 635–648

- [6] Hrazdira D., Rusin K., Ciganek M., *Oxidační procesy v bentonitových smesích*, 2004, Ceska Slevarenska Spolecnost, s. 131–142
- [7] Poskrobka B., *Zarządzanie środowiskiem*, PWE, Warszawa 2007
- [8] Dz.U. Nr 112, poz. 1206 z dn. 08.10.2001
- [9] Holtzer M., Bagińska E., Baliński A., Borla K., Bydałek A., Dańko J., Kowalski K., Latała-Holtzer M., Młyński M., Podrzucki Cz., Rożek J., Żmudzińska M., *Przewodnik w zakresie najlepszych dostępnych technik (NDT) – wytyczne dla branży odlewniczej*, Ministerstwo Środowiska, Warszawa 2005
- [10] Dz.U. nr 128, poz. 1347, 2004
- [11] LaFay V.S., Neltner S.L., Dempsey T.C., Taulbee D.N., Wellbrock R., Ashburn C., *Carbonaceous Additives and Emission of Benzene During Metalcasting Process*, AFS Transactions, 1998, vol. 106, s. 293–299
- [12] 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, s. 979–990
- [13] Włodarczyk K., Latała-Holtzer M., *Zanieczyszczenia gazowe z mas formierskich i rdzeniowych*, Instytut Odlewnictwa, 1991
- [14] Projekt badawczy Eureka, Recy Sand E! 2930, 2003
- [15] Projekt celowy nr RÓW– 352–2003, *Uruchomienie produkcji odlewów obrabiarkowych z zastosowaniem nowej, odlewniczej żywicy furanowej i piasku regenerowanego*, 2005
- [16] Rozporządzenie Rady Ministrów z 20.12.2005 w sprawie opłat za korzystanie ze środowiska

Problems of utilization of residual dusts produced in the process of mechanical reclamation of ceramic parts of the moulding sands

Abstract

The paper describes problems connected with the injurious influence which the waste-processing dusts from the reclamation process of the ceramic parts of the moulding sands with organic binders (synthetic resins) have on the environment. The basic methods of utilization of the waste material are described, and the direction of research that will enable working out methods of their recycling is proposed.

Andrzej Baliński
Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie
Instytut Techniki
ul. Podchorążych 2
30-084 Kraków