



WPŁYW DODATKU PYŁU Z SUCHEGO ODPYLANIA MAS Z BENTONITEM NA WŁAŚCIWOŚCI EKOLOGICZNE MAS

1. WPROWADZENIE

Jednym z podstawowych problemów z zakresu ochrony środowiska w przemyśle odlewniczym są generowane odpady. Odpady te pochodzą z różnych etapów procesu wykonywania odlewów. Często zawierają one cenne składniki, które mogą być odzyskane do ponownego wykorzystania. Jednym z takich cennych odpadów są pyły z suchego odpylania instalacji przerobu mas z bentonitem. Pyły te mogą posiadać istotne ilości aktywnego bentonitu (montmorillonitu) oraz substancji będących nośnikami węgla błyszczącego. Dlatego też korzystny jest recykling tych pyłów w procesie sporządzania masy formierskiej. Warunkiem jest odpowiednia zawartość wspomnianych składników, uzyskanie wymaganych właściwości technologicznych przez masy z tymi pyłami oraz brak negatywnego oddziaływania na środowisko.

2. BADANIA MAS

Badaniom poddano masę stosowaną aktualnie w jednej z krajowych odlewni żeliwa oraz masę z dodatkiem wytypowanego pyłu pochodzącego z instalacji odpylania stacji przerobu mas, wprowadzonego do masy w miejsce pewnej ilości bentonitu [1].

Ocena szkodliwości mas stosowanych na formy i rdzenie obejmuje dwa podstawowe elementy:

¹ Prof. dr hab. Pracownia Ochrony Środowiska, Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, Wydział Odlewnictwa, AGH

² dr inż. , Pracownia Ochrony Środowiska, Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, Wydział Odlewnictwa, AGH

³ dr, Pracownia Ochrony Środowiska, Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych, Wydział Odlewnictwa, AGH

- wydzielalność szkodliwych gazów podczas operacji sporządzania masy, formowania, zalewania formy ciekłym metalem, chłodzenia formy i wybijania odlewu;
- możliwość wymywania się z zużytej masy do środowiska niebezpiecznych substancji np. podczas jej składowania lub gospodarczego wykorzystania.

Skład masy wyjściowej (bez pyłu) (M1): masa wybita, mieszanka bentonit-nośnik węgla błyszczącego Kormix 2,3 cz. wag., świeży piasek kwarcowy 3,2 cz. wag., wilgotność 3,32%.

Skład masy z dodatkiem pyłu P2 (M2): masa wybita, mieszanka bentonit-nośnik węgla błyszczącego Kormix 1,8 cz. wag., pył P2 5 cz. wag., świeży piasek kwarcowy 2 cz. wag., wilgotność 3,58%.

Badania wydzielalności gazów (benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny - BTEX) podczas zalewania formy ciekłym metalem [2] oraz wymywalności składników z mas wybitych [3] wykonano według metodyki opracowanej w Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie na Wydziale Odlewnictwa.

Skład pyłu (P2) stosowanego jako dodatek do mas oraz mieszanki Kormix 75 przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Charakterystyka pyłu i mieszanki bentonit – nośnik węgla Kormix 75 stosowanej do sporządzania mas

Parametr	Próbka	
	P 2	Kormix 75
Wilgotność W [%]	4,95	6,38
Zawartość węglanów, CO ₃ ²⁻ , [%]	1,96	2,09
Zawartość montmorillonitu, M [%]	20,16	51,22
Strata prażenia, D [%]	23,46	31,24
Zawartość krzemionki [%]	56,5	48,4
pH	9,30	9,43
Przewodnictwo elektrolityczne, [mS/ cm]	1,08	0,63
Zdolność do tworzenia węgla błyszczącego, [%]	0,28	2,43

2.1 Badania wydzielalności szkodliwych gazów z mas

Badano próbki masy z bentonitem i nośnikiem węgla błyszczącego (mieszanka Kormix 75) oraz z dodatkiem pyłu z odpylania stacji przerobu mas. Przed wymieszaniem do mas tych wprowadzano wymaganą, ze względów technologicznych, ilość wody, aby zapewnić odpowiednią wilgotność masy. Przed umieszczeniem w formie kształtki poddawano suszeniu w temperaturze 110°C przez 2 godziny. Tak przygotowane próbki umieszczano w odpowiedniej formie i zalewano ciekłym żeliwem o temperaturze 1350°C. Prowadzono

pobór wydzielających się gazów mierząc ich objętość. Po zakończeniu wydzielania się gazów, próbki z węglem aktywnym i zaabsorbowanymi gazami odłączano z zestawu i przekazywano do laboratorium w celu dalszej obróbki. Warstwa węgla aktywnego z zaadsorbowanymi substancjami organicznymi jest poddawana ekstrakcji w dwusiarczku węgla. Po odpowiednim przygotowaniu próbka ekstraktu jest wprowadzana na chromatograf gazowy. Analiza jest prowadzona z zastosowaniem detektora płomieniowo - jonizacyjnego (FID).

W tabeli 2 przedstawiono wyniki emisji gazów z próbki masy zalewanej ciekłym żeliwem.

Tabela 2. Emisja gazów z mas M1 i M2

Parametr	Emisja gazów z rdzenia		Emisja gazów z kg.s.m	
	Masa M1	MasaM2	MasaM1	MasaM2
Objętość gazów	4,25 dm ³	6,4 dm ³	22,15 dm ³	32,64 dm ³
Benzen	10,2 mg	25,6 mg	53,17 mg	130,55 mg
Toluen	1,3 mg	1,93 mg	6,78 mg	9,84 mg
Etylbenzen	<0,01 mg	0,03 mg	<0,05 mg	0,153 mg
o-,m-,p-Ksylene	0,09 mg	0,11 mg	0,47 mg	0,561 mg

Badania objętości oraz rodzaju wydzielanych gazów z masy bez dodatku pyłu z odpylania stacji przerobu mas (masa M1) oraz z masy z dodatkiem tych pyłów (masa M2) nie wykazały zasadniczych różnic. W tym względzie wpływ tych mas na środowisko jest porównywalny, czyli zastąpienie pewnej ilości bentonitu pyłem z odpylania nie spowodował wzrostu szkodliwości masy.

2.2 Badania wymywalności szkodliwych substancji z mas

Przedmiotem badań były masy oznaczone M1 i M2. Każdą masę po wybiciu odlewu poddawano procesowi wymywania wodą dejonizowaną zgodnie z zalecaną procedurą, przy zachowaniu stosunku ciecz : masa = 10 : 1 (zgodnie z PN-EN 12457-4:2006). Uzyskane przesącze poddawano analizie chemicznej na zawartość wybranych substancji szkodliwych oraz metali. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

W tabeli 4 przedstawiono sumę wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) wymytych z masy bez pyłu (M1) i z dodatkiem pyłu P2 (M2).

Tabela 3. Wyniki wymywalności z mas z pyłem i bez pyłu [5]

Parametr	Jednostka	Masa M1	Masa M2
pH	pH	7,1	5,3
Przewodność elektryczna właściwa	μS/cm	25,6	9,25
OWO	mg C/l	1,59	<1,0
ChZT – Cr	mgO ₂ /l	10,2	6,0
BZT – 5	mg O ₂ /l	0,9	3,1
Chlorki	mg Cl/l	1,58	<5,0
Zn	mgZn/l	0,014	0,0115
Pb	mgPb/l	<0,005	<0,005
Cd	mgCd/l	<0,001	<0,001
Cu	mgCu/l	0,043	0,0023
Cr	mgCr/l	0,0037	<0,002
Ni	mgNi/l	<0,005	<0,005
As	mgAs/l	<0,005	<0,005
Indeks fenolowy	mg/l	<0,002	<0,002
Formaldehyd	mg/l	0,034	0,002

Zarówno masa bez dodatku pyłu z odpylania stacji przerobu mas z bentonitem (M1), jak i masa z dodatkiem tego pyłu (M2) nie stanowią zagrożenia dla środowiska w przypadku ich składowania lub gospodarczego wykorzystania. Spełniają one wszelkie parametry jakie są wymagane przy składowaniu tych mas na składowisku odpadów obojętnych. Dodatek pyłu z odpylania do masy z bentonitem nie pogarsza jej wpływu na środowisko i w tym względzie takie masy mogą być stosowane w odlewniach.

Tabela 4. Wyniki wymywalności WWA z mas z pyłem i bez pyłu [5]

Parametr	Jednostka	Masa M1	Masa M2
Naftalen	μg/l	0,033	0,080
Acenaftylen	μg/l	0,007	0,016
Acenaftalen	μg/l	0,008	0,017
Fluoren	μg/l	0,023	0,034
Fenantren	μg/l	0,069	0,068
Antracen	μg/l	0,014	0,064
Fluoranten	μg/l	0,060	0,029
Piren	μg/l	0,047	0,017
Benzo(a)antracen	μg/l	0,009	<0,005
Chryzen	μg/l	0,003	0,007
Benzo(b)fluoranten	μg/l	<0,002	<0,004
Benzo(k) fluoranten	μg/l	<0,002	<0,003
Benzo(a)piren	μg/l	<0,002	<0,005
Dibenzo(a,h)antracen + indeno(1,2,3cd)piren	μg/l	<0,002	<0,012
Benzo(ghi)perylene	μg/l	<0,002	<0,010
SUMA	μg/l	<0,283	<0,371

3. BADANIA WYDZIELALNOŚCI GAZÓW Z PYŁU ORAZ Z MIESZANKI BENTONIT – NOŚNIK WĘGLA BŁYSZCZĄCEGO METODĄ EGA

3.1. Metodyka pomiarowa

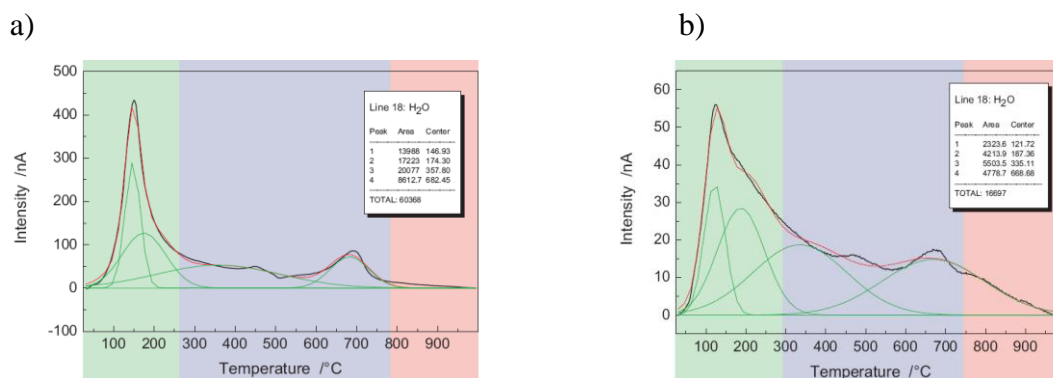
Badania wydzielalności gazów (EGA - Evolved Gas Analysis) wykonano przy pomocy termoanalyzera *Mettler-Toledo 851^e* połączonego *on-line* z kwadropolowym spektrometrem masowym (QMS) *Thermostar Balzers*, w atmosferze argonu (99,999%), w zakresie temperatury 30 - 1000°C.

Badania przeprowadzono dla:

- mieszanki bentonit-nośnik węgla błyszczącego Kormix 75 (produkcji firmy Zębiec)
- pyłu z suchego odpylania stacji przerobu mas z bentonitem

3.2. Wyniki pomiarów i ich omówienie

Na rysunku 1 przedstawiono krzywą wydzielania się wody z mieszanki bentonit-nośnik węgla Kormix 75 (a) oraz z pyłu (b).



Rys. 1. Zakres wydzielalności wody z mieszanki bentonit-nośnik węgla (a) i pyłu (b)

Wydzielanie wody z mieszanki bentonitowo-węglowej i z pyłu z odpylania następuje w trzech etapach [4]:

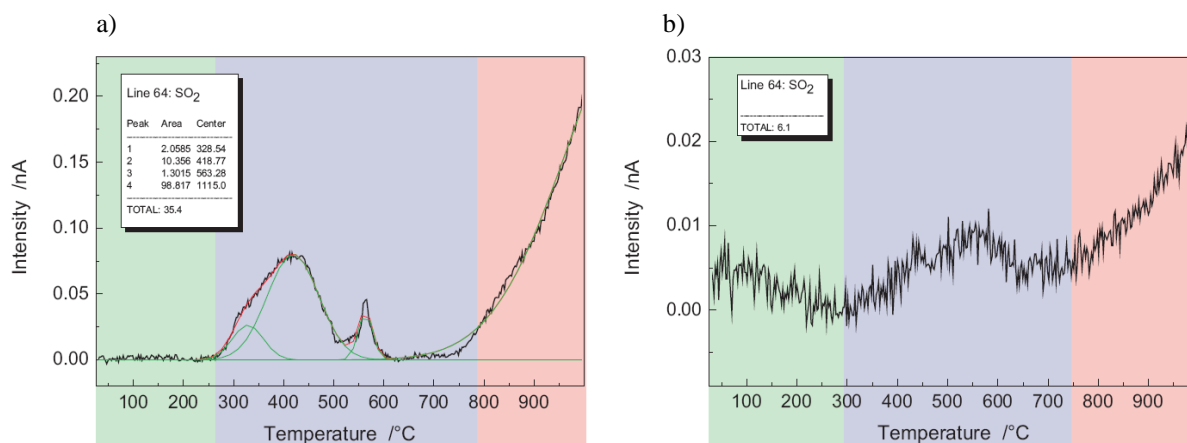
I – gwałtownie w temperaturze między 100°C a 200°C,

II - o bardzo małej intensywności w temperaturze około 450 – 480°C,

III - w temperaturze 700°C.

Pierwszy z nich związany jest z utratą tzw. wody wolnej, pozostałe dwa z ubytkiem wody związanej (dehydratacja).

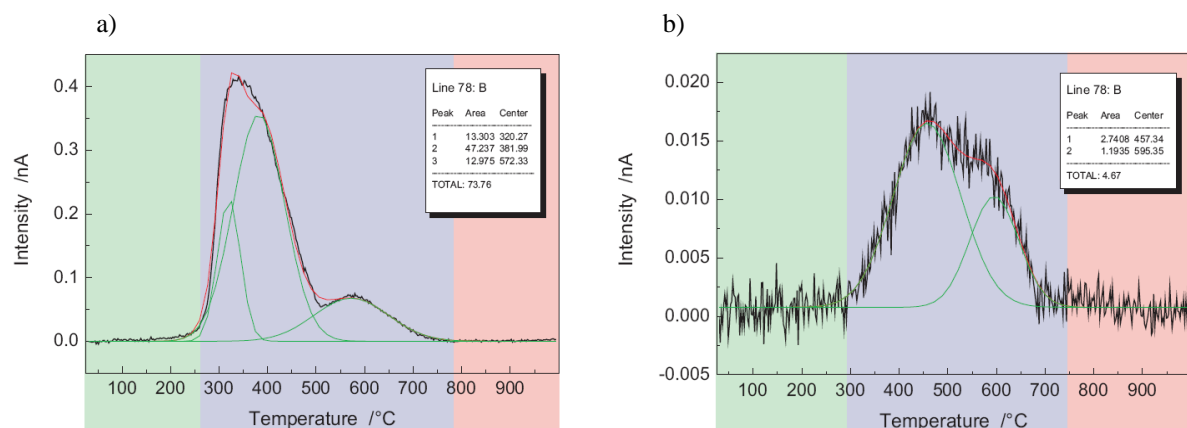
Na rysunku 2 przedstawiono krzywą wydzielania się ditlenku siarki z próbki mieszanki bentonit – nośnik węgla Kormix 75 i pyłu.



Rys. 2. Zakres wydzielalności SO₂ z mieszanki bentonitowo-węglowej (a) i pyłu (b)

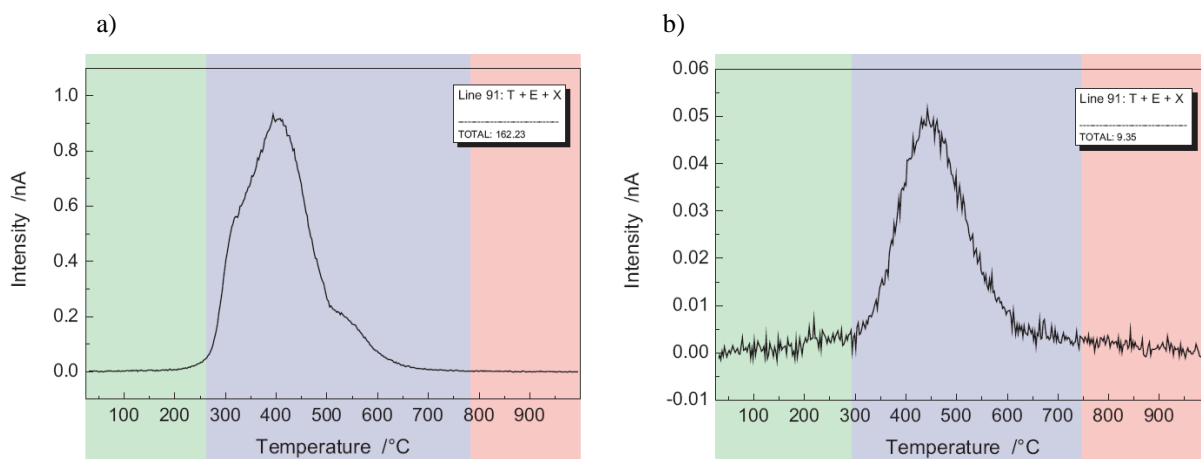
Wydzielanie SO₂ z mieszanki bentonit-nośnik węgla przebiega również wieloetapowo. Minimalna wydzielalność ditlenku siarki z pyłu może świadczyć o wypaleniu siarki zawartej w pyłe węglowym w trakcie procesu produkcyjnego wykonywania odlewów.

Na rysunkach 3 i 4 przedstawiono przebieg procesu wydzielania się benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów.



Rys. 3. Zakres wydzielalności benzenu z mieszanki bentonitowo-węglowej (a) i pyłu (b)

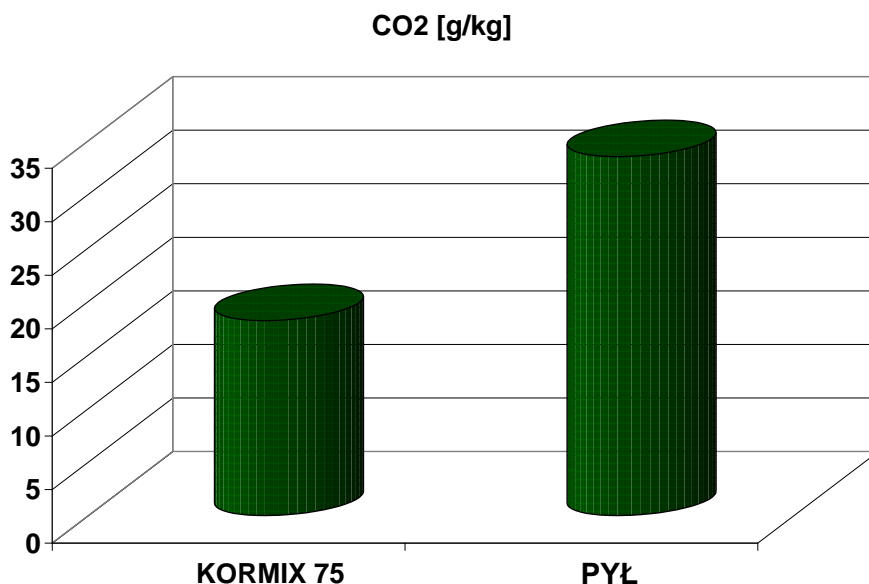
Emisja benzenu z mieszanki bentonit-nośnik węgla następuje w dwóch etapach w zakresie temperatury 200 – 750°C. Maksimum wydzielania występuje w temperaturze około 350°C. Pył z odpylania charakteryzuje się kilkakrotnie mniejszą wydzielalnością tego gazu.



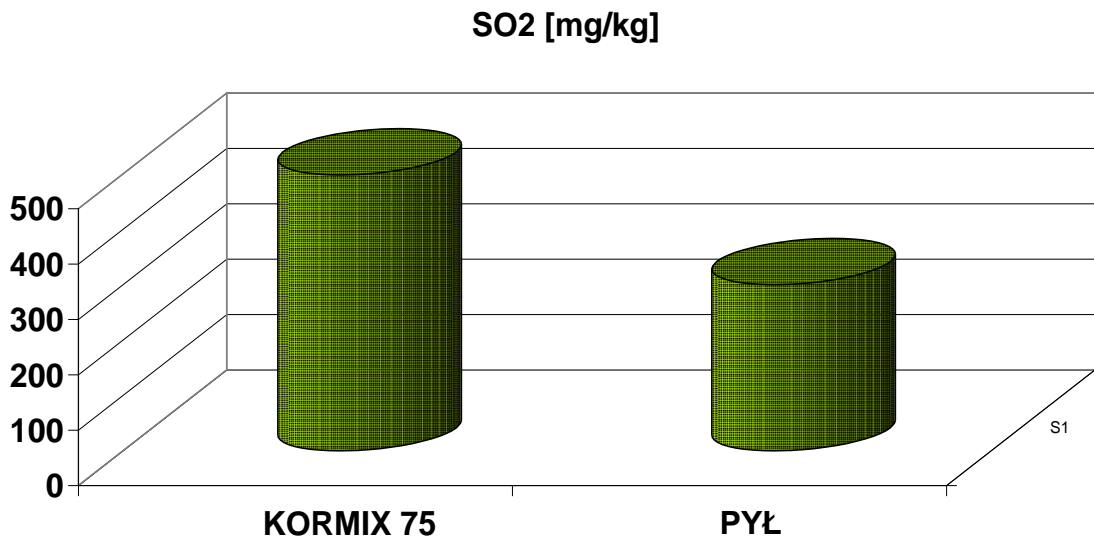
Rys. 4. Zakres wydzielalności toluenu, etylobenzenu i ksylenów z mieszanki bentonit-nośnik węgla (a) i pyłu (b)

Z wyników badań wydzielania się szkodliwych substancji gazowych z mieszanki bentonit – nośnik węgla Kormix 75 nasuwa się wniosek, że BTEX (benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny) powstają w tym samym przedziale temperatury (200 - 700°C) z maksimum w temperaturze około 400°C. Emisja tych związków z pyłu z odpylania jest o rząd wielkości mniejsza.

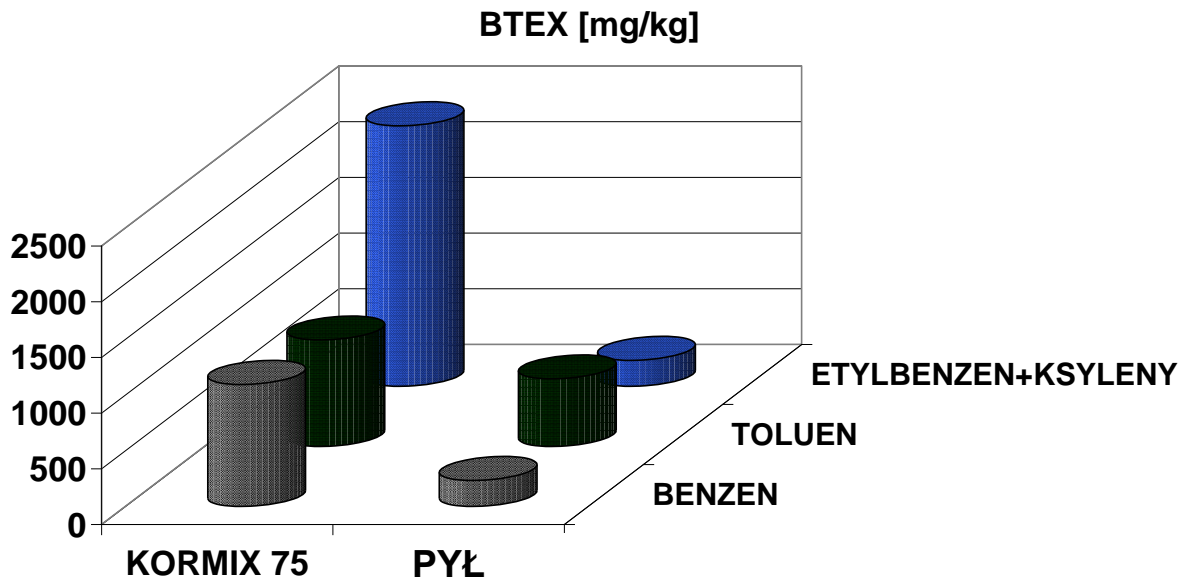
Na rysunkach 5, 6 i 7 przedstawiono wyniki sumarycznej emisji odpowiednio CO₂, SO₂ i BTEX z mieszanki bentonit-nośnik węgla błyszczącego Kormix 75 i z pyłu.



Rys. 5. Emisja CO₂ z mieszanki bentonit-nośnik węgla i pyłu



Rys. 6. Emisja SO₂ z mieszanki bentonit-nośnik węgla i pyłu



Rys. 7. Emisja BTEX z mieszanki bentonit-nośnik węgla i pyłu

4. WNIOSKI

- stosowanie do odświeżania dodatku pyłów z odpylania stacji przerobu mas z bentonitem nie powoduje pogorszenia jakości tych mas pod względem ich negatywanego oddziaływania na środowisko w stosunku do mas odświeżanych mieszanką bentonit – nośnik węgla błyszczącego,
- masy zużyte z dodatkiem pyłu mogą być bezpiecznie składowane na składowiskach odpadów obojętnych lub wykorzystane do innych celów,
- emisja BTEX osiąga maksimum w temperaturze 400°C.

Literatura

- [1] Sprawozdanie merytoryczne z realizacji wykonanych zadań badawczych w ramach projektu celowego Nr ROW-II-089/2005, Raport
- [2] Bobrowski A: Praca doktorska, AGH, Wydział Odlewnictwa, Kraków 2009.
- [3] M. Holtzer, A. Bobrowski, D. Drożyński, A. Bigaj, D. Kirchner, R. Żuchliński: Giesserei Praxis Nr 12, 2008, s. 417 – 422.
- [4] Bobrowski A., Holtzer M.: Archives of Foundry Engineering, Vol. 9, Issue 1, 2009, s. 21 – 24.
- [5] Holtzer M., Bobrowski A.: Acta Metallurgica Slovaca Nr 4, 2007, s. 39 – 43.