

# Charakterystyka tworzyw ceramicznych otrzymanych z udziałem zużytych mas odlewniczych ze spoiwem organicznym

Z. Pytel

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Katedra Technologii Materiałów Budowlanych,  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków  
Kontakt korespondencyjny: e-mail: pytel@agh.edu.pl

Otrzymano 16.04.2012; zaakceptowano do druku 02.07.2012

## Streszczenie

Referat zawiera wyniki badań tworzyw ceramicznych otrzymanych z mas plastycznych, w których składnikiem przeznaczonym do schudzenia surowca ilastego były zużyte masy odlewnicze. Wprawdzie masy te pochodziły z różnych odlewni, to jednak wspólną ich cechą był rodzaj spoiwa wykorzystywanego do ich przygotowania. Spoiwa te należały do grupy spoiw organicznych, opartych na żywicach furanowych lub fenolowo-formaldehydowych. Ze względu na potencjalną możliwość emisji do atmosfery szkodliwych substancji gazowych w postaci wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), mogących się uwalniać w warunkach wysokich temperatur charakterystycznych dla procesu wypalania wyrobów ceramicznych, podjęte badania stanowią próbę utylizacji jednego z najbardziej niebezpiecznych rodzajów zużytych mas odlewniczych.

Koncepcja badań przewiduje otrzymanie zasadniczo dwóch rodzajów tworzyw ceramicznych. Pierwszy rodzaj stanowi tworzywo referencyjne otrzymane z masy ceramicznej, w której rolę dodatku schudzającego surowiec ilasty spełnia tradycyjny dodatek w postaci piasku kwarcowego pochodzenia naturalnego. Drugi rodzaj stanowią tworzywa eksperymentalne otrzymywane również z mas ceramicznych, lecz w tym przypadku dodatkiem schudzającym był materiał krzemionkowy otrzymany w wyniku odpowiedniego przetworzenia zużytych mas odlewniczych zawierających pozostałości spoiw organicznych, wprowadzany w ekwiwalentnej ilości w stosunku do piasku kwarcowego. Ocenę przydatności tego rodzaju surowca wtórnego we wspomnianym kierunku utylizacji, przeprowadzono w oparciu o wynik analizy porównawczej obu rodzajów tworzyw, obejmującej swym zakresem ich podstawowe cechy użytkowe oraz wybrane elementy mikrostruktury. Uzyskane wyniki badań świadczą o braku negatywnego oddziaływania na środowisko naturalne związane z potencjalną możliwością emisji WWA w trakcie produkcji tworzyw ceramicznych z udziałem zużytych mas odlewniczych zawierających pozostałości spoiw organicznych, jak również potwierdzają możliwość otrzymywania z ich udziałem tworzyw ceramicznych odznaczających się porównywalnymi właściwościami w stosunku do tworzyw referencyjnych.

**Słowa kluczowe:** Ochrona środowiska; Ceramiczne materiały budowlane; Dodatki schudzające; Alternatywne surowce schudzające; Zużyte masy odlewnicze; Recykling odpadowych mas formierskich i rdzeniowych; Emisja szkodliwych substancji gazowych; Dioksyny i furany; Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA); Właściwości eksploatacyjne ceramicznych materiałów budowlanych; Mikrostruktura tworzyw ceramicznych.

## 1. Wprowadzenie

Produkcja w skali przemysłowej ceramicznych materiałów budowlanych o czerepie porowatym, opiera się zazwyczaj na wykorzystywaniu surowców ilastych o charakterze illitowo-

montmorillonitowym [1]. Surowce te ze względu na powyższy skład mineralny są bardzo plastyczne i w związku z tym wymagają dużej ilości wody zarobowej niezbędnej do uzyskania „normalnej konsystencji”, odpowiedniej do formowania wyrobów metodą plastyczną. Jednak duża ilość wody zarobowej

znacząco wydłuża czas suszenia uformowanych kształtek i jednocześnie jest powodem nadmiernego skurczu występującego podczas procesu ich suszenia, w trakcie którego powstają zwykle deformacje i pęknięcia na powierzchniach suszonych półfabrykatów. Wszystkie powyższe zjawiska są efektem negatywnej cechy tych surowców, określanej mianem nadmiernej wrażliwości na suszenie. W związku z powyższym surowce ilaste odznaczające się taką właśnie cechą nie mogą być jedynym składnikiem mas plastycznych przeznaczonych do otrzymywania ceramicznych materiałów budowlanych. W przypadku bowiem takich surowców zachodzi wręcz konieczność stosowania dodatków technologicznych o działaniu schudzającym. Dodatki te, głównie ze względu na wyraźnie grubsze uziarnienie w stosunku do cząstek minerałów ilastych, powodują zmniejszenie ich plastyczności, a tym samym obniżenie zapotrzebowania na wodę zarobową, co w konsekwencji prowadzi do obniżenia skurczliwości suszenia, a tym samym zmniejszenia podatności na powstawanie wad suszarnianych, obniżających jakość wyrobów gotowych. Powstające bowiem wady w trakcie procesów formowania i suszenia półfabrykatów nie dość, że nie zostaną usunięte w trakcie dalszych etapów produkcji, to dodatkowo zostaną one utrwalone, w efekcie czego ulegają pogorszeniu cechy użytkowe wyrobów gotowych [2, 3]. Tradycyjnym, bo stosowanym zarówno w okresach wcześniejszych jak i obecnie dodatkem schudzającym surowce ilaste, jest piasek kwarcowy pochodzenia naturalnego. Oprócz piasku kwarcowego w takim charakterze mogą być także używane materiały otrzymywane w sposób sztuczny. Przykładem tego typu dodatków może być szamot i zdehydroksylowany surowiec ilasty, jak również odpady przemysłowe wytwarzane przez elektrownie i elektrociepłownie w postaci żużli i popiołów lotnych powstających w paleniskach pyłowych, żużle pomiedziowe i ponikłowe, piaski i mułki odpadowe otrzymywane w trakcie eksploatacji i wzbogacania surowców dla przemysłu szklarskiego i ceramicznego oraz odpady przywęglowe powstające w zakładach górniczych w wyniku procesu wzbogacania węgla [4]. Jednocześnie zgodnie z przyjętą w niniejszej pracy tezę, potencjalnym materiałem schudzającym plastyczne masy ceramiczne mogą być również odpady powstające w przemyśle odlewniczym w postaci zużytych mas formierskich i/lub rdzeniowych, które tylko w niewielkim stopniu poddawane są regeneracji i ponownemu zastosowaniu [5-8]. Wprawdzie wśród tego rodzaju zużytych mas odlewniczych można wyróżnić, w zależności od rodzaju użytego spoiwa cztery główne ich typy, to jednak w każdym przypadku osnową do ich otrzymywania jest wysokiej jakości naturalny piasek kwarcowy, którego udział stanowi zwykle mniej niż 95% jej masy. Klasyczne masy formierskie oprócz tego podstawowego składnika zawierają również mieszanek bentonitu wraz z nośnikami węgla błyszczącego. Natomiast do otrzymywania rdzeni odlewniczych, są używane samoutwardzalne masy formierskie z żywicą furanową lub fenolowo-formaldehidową [9,10]. Jednak obecność w zużytych masach odlewniczych tych właśnie składników, stwarza potencjalne niebezpieczeństwo emisji do atmosfery niebezpiecznych substancji w rodzaju dioksyn lub furan, co może dyskwalifikować je jako dodatki schudzające surowce ilaste wykorzystywane zwykle do otrzymywania ceramicznych materiałów budowlanych. Substancje te mogą bowiem tworzyć się w wyniku utleniania się pozostałości spoiw organicznych

zawartych w zużytych masach odlewniczych w trakcie procesu wypalania wyrobów ceramicznych otrzymywanych z ich udziałem. Jednak z danych literaturowych opublikowanych na ten temat nie wynika żadne poważniejsze ograniczenie odnośnie wskazanego kierunku utylizacji tego rodzaju zużytych mas odlewniczych [11]. Zważywszy zatem na relatywnie dużą zawartość krzemionki w postaci  $\beta$ -kwarcu w zużytych masach odlewniczych, istnieją racjonalne przesłanki przemawiające za ich stosowaniem jako substytutu naturalnego piasku kwarcowego w plastycznych masach ceramicznych, przeznaczonych do otrzymywania ceramicznych materiałów budowlanych o właściwościach konstrukcyjnych [12].

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Koncepcja pracy

Celem zasadniczym niniejszej pracy badawczej było określenie możliwości wykorzystywania zużytych mas odlewniczych ze spoiwem organicznym, do otrzymywania wyrobów ceramicznych według technologii polegającej na ich obróbce w wysokich temperaturach. Zgodnie z przyjętą koncepcją wspomniane zużyte masy odlewnicze były komponentem mas plastycznych przeznaczonych do otrzymywania wyrobów ceramicznych, spełniające w nich rolę dodatku schudzającego surowiec ilasty. Mając jednak na uwadze potencjalne zagrożenie związane z możliwością emisji do atmosfery produktów utleniania pozostałości spoiw organicznych zawartych w przedmiotowych zużytych masach odlewniczych, którymi mogą być wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), zakres pracy obejmował również przeprowadzenie analizy emisji gazów (EGA) powstających podczas ich ogrzewania. Ocenę możliwości wykorzystywania omawianych zużytych mas odlewniczych jako dodatków schudzających surowce ilaste, dokonano w oparciu o wynik analizy porównawczej właściwości użytkowych oraz wybranych elementów mikrostruktury dwóch rodzajów tworzyw ceramicznych, tj. tworzyw referencyjnych otrzymanych z udziałem naturalnego piasku kwarcowego oraz serii tworzyw eksperymentalnych, w których substytutem wymienionego dodatku był wprowadzony w równoważnych ilościach materiał krzemionkowy uzyskany w wyniku wstępnego przetworzenia zużytych mas odlewniczych i/lub rdzeniowych objętych zakresem badań niniejszej pracy.

### 2.2. Rodzaj i charakterystyka surowców wyjściowych

W trakcie realizacji omawianej pracy badawczej do otrzymywania referencyjnych tworzyw ceramicznych, wykorzystywano surowiec ilasty zaliczany do trzeciorzędowych ilów krakowieckich, pochodzący ze złoża „Zesławice” (symbol II-Z), którego właściwości plastyczne były korygowane dodatkiem schudzającym w postaci piasku kwarcowego z Kopalni „Grudzeń Las” (symbol PK-GL). Natomiast poszczególne serie eksper-

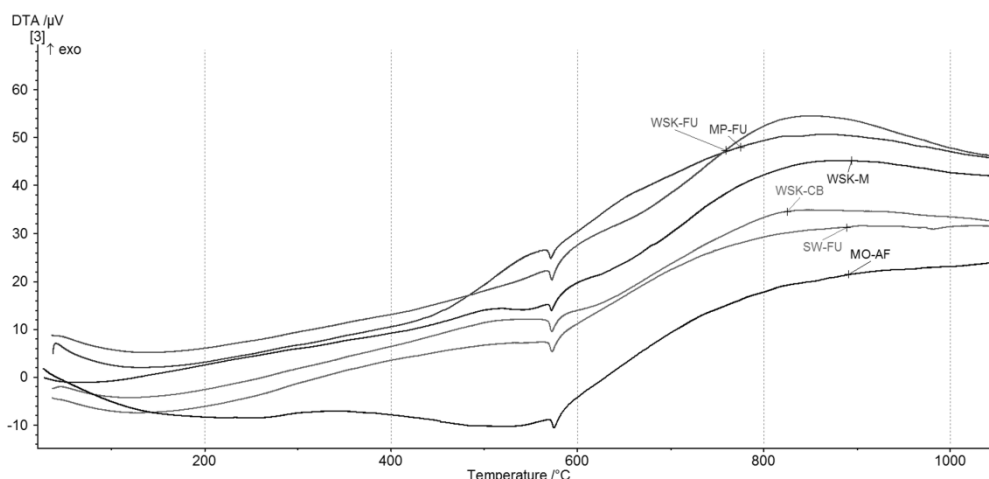
mentalnych tworzyw ceramicznych były otrzymywane z mas plastycznych, w których podstawowym składnikiem był ten sam surowiec ilasty, natomiast w charakterze dodatku technologicznego o działaniu schudzającym był wprowadzany materiał krzemionkowy otrzymany w wyniku recyklingu zużytych mas odlewniczych, pochodzących z różnych odlewni. Cechami wspólnymi tych mas było to, że wszystkie z nich zostały przygotowywane w oparciu o ten sam rodzaj osnowy kwarcowej, którą stanowił piasek kwarcowy pochodzący z Kopalni „Grudzeń Las”, a spoiwem spajającym poszczególne ziarna piasku były różnego rodzaju żywice syntetyczne. Zatem grupę alternatywnych dodatków schudzających, wykorzystywanych jako substytut naturalnego piasku kwarcowego, stanowił surowiec krzemionkowy uzyskany z recyklingu zużytych mas odlewniczych. Masy te reprezentowały różne rodzaje odpadowych mas formierskich lub rdzeniowych występujące w sposób samoistny lub w postaci mieszanin o bliżej nieokreślonym składzie. Rodzaje zużytych mas odlewniczych objętych zakresem omawianej pracy, były następujące:

- masy odlewnicze ze spoiwem organicznym w postaci żywicy furanowej (symbol WSK-FU, SW-FU oraz MP-FU),
- masa odlewnicza z technologii Cold Box utwardzana DMEA (symbol WSK-CB),
- mieszanina różnych rodzajów zużytych mas odlewniczych (symbol WSK-M),
- masa odlewnicza alkaliczno-fenolowa (symbol MO-AF).

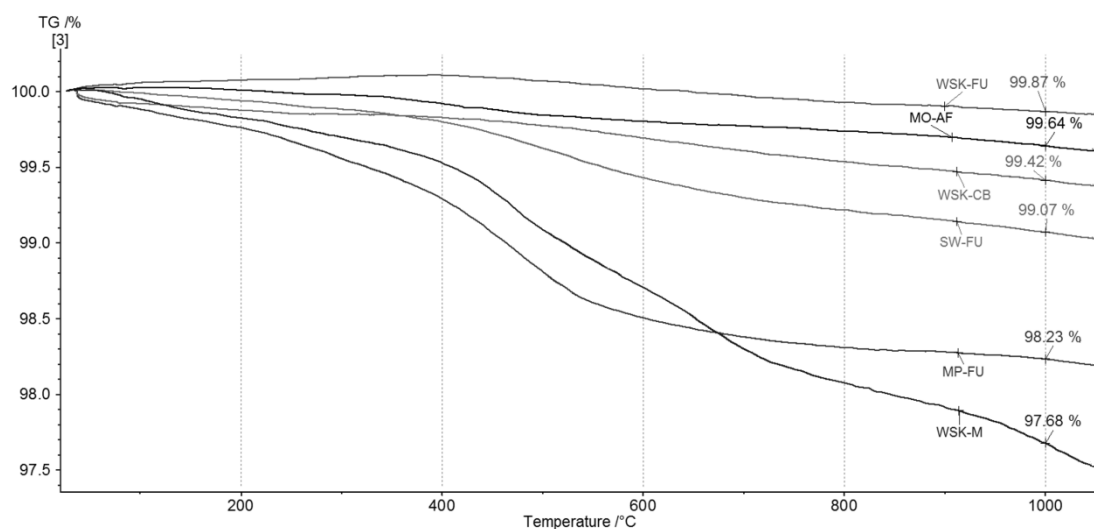
### 2.3. Badanie emisji produktów utleniania spoiw organicznych

Omawiane zużyte masy odlewnicze zawierały w swoim składzie pozostałości spoiw organicznych, które były użyte do przygotowania świeżych mas. W charakterze tych spoiw wykorzystywano różnego rodzaju żywice syntetyczne, a do utwardzania niektórych z nich używano odpowiednich utwardzaczy. Ze względu na organiczny charakter tych substancji

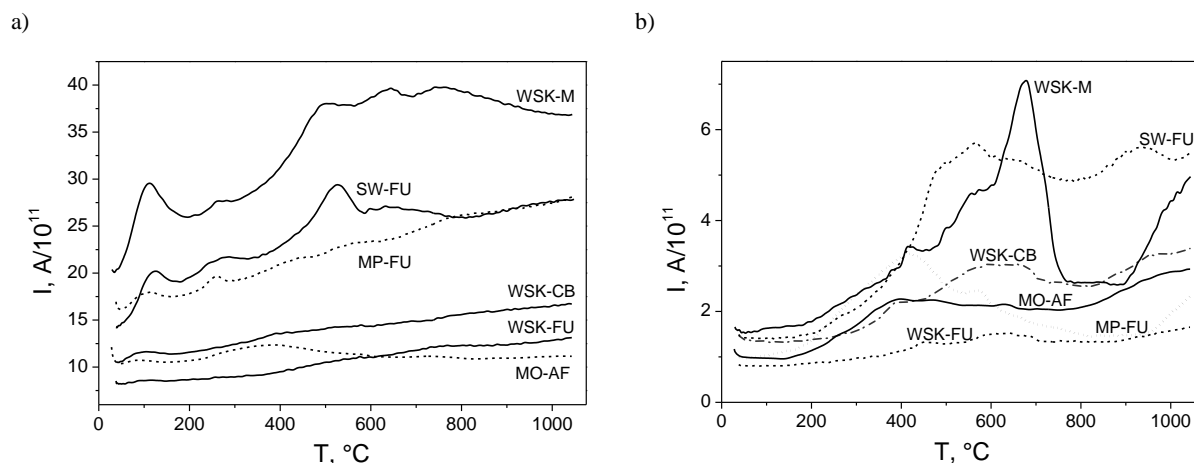
pozytywnym zjawiskiem jest to, że w trakcie procesu wypalania tworzyw ceramicznych przebiegającego zwykle w temperaturach nie przekraczających 1000°C, składniki tych spoiw ulegają utlenianiu, w wyniku czego wydziela się określona ilość energii cieplnej. Jednak procesowi temu towarzyszy emisja do atmosfery gazowych produktów spalania. Zasadniczo głównymi produktami utleniania spoiw organicznych są CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, które nie są szczególnie uciążliwe dla atmosfery, to jednak istnieje również potencjalne niebezpieczeństwo emisji do atmosfery groźnych dla wszystkich organizmów żywych dioksyn i furan w postaci wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Zważywszy zatem na taką ewentualność w pierwszej kolejności dokonano sprawdzenia, czy przedmiotowe zużyte masy odlewnicze są pod tym względem bezpieczne. W tym celu przeprowadzono analizę jakościową gazów emitowanych (EGA) podczas ogrzewania tych mas. W badaniach wykorzystywano termowagę firmy NETZSCH STA 449 F3 *Jupiter* oraz współpracującego z nią kwadropułowy spektrometr masowy typu QMS 403 C *Aëolos*. Tak zbudowane stanowisko daje możliwość rejestracji krzywych DTA i TG oraz analizę jakościową gazów emitowanych podczas ogrzewania próbek. Materiałem wyjściowym do przygotowania próbek analitycznych były omawiane zużyte masy odlewnicze. Badania przeprowadzono na próbkach o masie około 100 mg, rozdrobnionych w młynku agatowym do uziarnienia poniżej 63 μm. Pomiarów dokonano w atmosferze gazu obojętnego (ochronnego) jakim był hel. Szybkość przepływu wymienionego gazu przez komorę grzewczą pieca wynosiła 20 ml/min. Podczas pomiaru dokonywano rejestracji prowadzonej w sposób ciągły zarówno zmian masy próbek (krzywe TG), przy czułości termowagi 1 μg, jak również efektów cieplnych (krzywe DTA) towarzyszących reakcjom lub przemianom fizycznym zachodzącym podczas ogrzewania próbek w zakresie temperatur 20÷1000°C, z szybkością wzrostu temperatury 20°C/min. Przede wszystkim jednak rejestrowano krzywe EGA dla produktów gazowych, wydzielających się w trakcie ogrzewania analizowanych zużytych mas odlewniczych. Uzyskane w ten sposób wyniki przeprowadzonych analiz w postaci zbiorczych zestawień odpowiednich krzywych DTA, TG i EGA przedstawiają rysunki 1÷3.



Rys. 1. Zbiórce zestawienie krzywych DTA zarejestrowanych dla próbek ogrzewanych w helu



Rys. 2. Zbiorcze zestawienie krzywych TG zarejestrowanych dla próbek ogrzewanych w helu



Rys. 3. Zbiorcze zestawienie krzywych EGA zarejestrowanych dla próbek ogrzewanych w helu: a) dla wody, b) dla CO<sub>2</sub>.

## 2.4. Otrzymywanie próbek tworzyw ceramicznych

Próbki tworzyw ceramicznych otrzymywano z mas plastycznych o stałym składzie ilościowym, natomiast różnym składzie jakościowym.

Zmienność składu jakościowego mas plastycznych uzyskano poprzez stosowanie różnych rodzajów zużytych mas odlewniczych. Składy surowcowe przygotowanych mas plastycznych zestawiono w tabeli 1.

Procedura dotycząca sposobu otrzymywania poszczególnych próbek tworzyw ceramicznych była zawsze taka sama i obejmowała następujące czynności: odważenie wymaganej ilości surowców wynikających z przyjętych proporcji składu (tabela 1), homogenizację składników na sucho, nawilżenie masy do

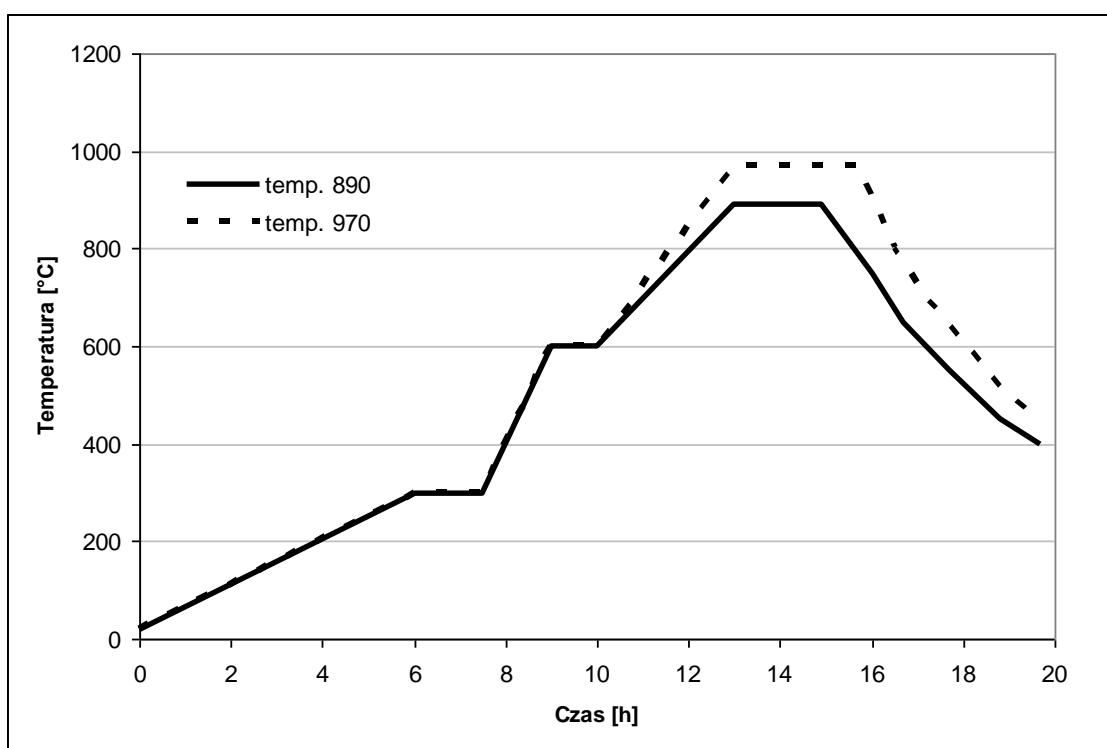
uzyskania normalnej konsystencji, adekwatnej do formowania próbek metodą plastyczną, homogenizację mas plastycznych w stanie wilgotnym i ich mechaniczny przerób z wykorzystaniem prasy ślimakowej oraz walców gładkich, a następnie formowanie próbek, ich suszenie i wypalanie.

Dla przeprowadzenia wymaganych oznaczeń dotyczących określenia podstawowych cech użytkowych otrzymanych tworzyw ceramicznych wynikających z zakresu normy PN-EN 771-1 [13], formowano dwa rodzaje próbek laboratoryjnych, tj. cegielki o wymiarach 60x35x10 mm oraz kostki o wymiarach 50x50x50 mm. Proces suszenia próbek przebiegał w dwóch etapach: pierwszy w warunkach naturalnych, drugi w warunkach sztucznych. Po wysuszeniu próbki poddano procesowi wypalania według krzywych przedstawionych na rysunku 4, stosując dwie temperatury, tj. 890 oraz 970°C.

Tabela 1. Składy surowcowe mas ceramicznych

Symbol masy	Rodzaj i udział danego składnika w masie plastycznej, % wagowe							
	IL-Z	PK-GL	WSK-FU	MP-FU	SW-FU	WSK-M	WSK-CB	MO-AF
Z-GL <sup>(1)</sup>	75	25	-	-	-	-	-	-
Z-WSK-FU	75	-	25	-	-	-	-	-
Z-MP-FU	75	-	-	25	-	-	-	-
Z-SW-FU	75	-	-	-	25	-	-	-
Z-WSK-M	75	-	-	-	-	25	-	-
Z-WSK-CB	75	-	-	-	-	-	25	-
Z-MO-AF	75	-	-	-	-	-	-	25

<sup>(1)</sup> - masa referencyjna



Rys. 4. Krzywe wypalania próbek tworzyw ceramicznych

## 2.5. Charakterystyka uzyskanych tworzyw

Proces otrzymywania próbek tworzyw ceramicznych był kontrolowany na każdym etapie ich przygotowywania. Kontrolowano bowiem właściwości mas plastycznych przeznaczonych do formowania próbek w zakresie ich wilgotności ( $W_z$ ) oraz skurczliwości suszenia ( $S_s$ ), a po wypaleniu w danej temperaturze, określono podstawowe właściwości użytkowe otrzymanych tworzyw. Zgodnie z zakresem normy [13] oraz normami przywołanymi oznaczono gęstość  $\rho_{n,u}$  [14], wytrzymałość na ściskanie  $f_b$  [15] oraz absorpcję wody  $w_m$  [13]. Ponadto zgodnie z metodyką podaną w normie [16], otrzymane próbki tworzyw ceramicznych poddano badaniom odporności na działanie niskich temperatur, szkodliwemu działaniu ziarnistego margla oraz szkodliwej zawartości soli rozpuszczalnych. Dodatkowo poza zakresem wyżej wymienionych norm określono

porowatość otwartą ( $P_o$ ) i gęstość pozorną ( $\rho_o$ ) metodą ważenia hydrostatycznego oraz skurczliwość wypalania ( $S_w$ ) i skurczliwość całkowitą ( $S_c$ ). Uzyskane wyniki badań poszczególnych oznaczeń dla otrzymanych tworzyw ceramicznych zostały zestawione w tabeli 2.

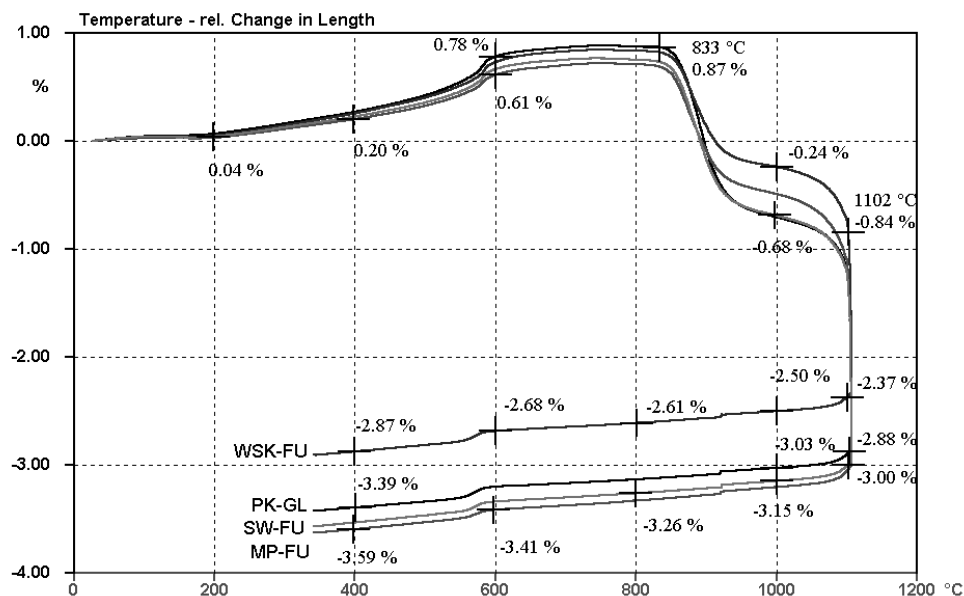
W celu dokładniejszego poznania zmian wymiarów liniowych próbek analizowanych tworzyw ceramicznych następujących pod wpływem ich obróbki cieplnej, dla niektórych z nich zarejestrowano krzywe dylatometryczne. W badaniach wykorzystywano dylatometr typu DIL 802 firmy Bähr-Thermoanalyse GmbH. Uzyskane w tym zakresie wyniki badań przedstawia rysunek 5.

### 3. Badanie mikrostruktury otrzymanych tworzyw

Badanie mikrostruktury otrzymanych tworzyw ceramicznych z udziałem użytych mas odlewniczych zawierających spoiwa organiczne, przeprowadzono przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego NOVANANO SEM 200 firmy FEI COMPANY wyposażonego w mikroanalyzer EDAX.

Badaniom mikrostruktury poddano jedynie wybrane próbki spośród wszystkich przygotowanych ich serii.

Podstawowym kryterium wyboru próbek otrzymanych z mas o składach eksperymentalnych były uzyskane przez nie właściwości końcowe. Zgodnie z powyższym do badań mikrostruktury przeznaczono zarówno próbki o najkorzystniejszych, jak i mniej korzystnych parametrach. Oczywiście w celach porównawczych do badań przeznaczono również próbki tworzyw referencyjnych. Najbardziej charakterystyczne obrazy mikrostruktur analizowanych próbek zostały przedstawione na rysunku 6.



Rys. 5. Krzywe dylatometryczne mas plastycznych wykorzystywanych do otrzymywania tworzyw ceramicznych

Tabela 2. Właściwości mas plastycznych oraz uzyskanych tworzyw ceramicznych

Badany parametr	Symbol próbki						
	Z – GL <sup>(1)</sup>	Z – WSK - FU	Z – MP - FU	Z – SW - FU	Z – WSK - M	Z – WSK - CB	Z – MO - AF
W <sub>z</sub> , %	20,7	20,7	21,6	21,2	20,7	21,5	21,0
S <sub>c</sub> , %	10,4	10,4	10,8	10,5	10,4	10,5	10,5
Temperatura wypalania 890 °C							
S <sub>w</sub> , %	0,3	0,4	0,7	0,5	0,4	0,4	0,2
S <sub>c</sub> , %	10,6	10,8	11,5	10,9	10,7	11,0	10,6
w <sub>m</sub> , %	10,7	11,2	11,2	11,3	10,8	11,3	11,1
ρ <sub>n.u.</sub> , g/dm <sup>3</sup>	1,83	1,81	1,83	1,83	1,80	1,83	1,84
ρ <sub>o.</sub> , g/dm <sup>3</sup>	1,94	1,92	1,94	1,94	1,88	1,92	1,93
P <sub>o.</sub> , %	20,7	21,6	21,7	21,9	20,3	21,8	21,5
f <sub>b</sub> , MPa	19,9	20,6	22,6	27,5	22,3	28,7	27,3
Temperatura wypalania 970 °C							
S <sub>w</sub> , %	0,3	0,3	0,5	0,3	0,4	0,4	0,5
S <sub>c</sub> , %	10,8	10,7	11,4	10,9	10,9	10,9	11,0
w <sub>m</sub> , %	10,3	10,7	10,8	11,0	10,6	10,9	10,6
ρ <sub>n.u.</sub> , g/dm <sup>3</sup>	1,83	1,82	1,83	1,85	1,80	1,82	1,82
ρ <sub>o.</sub> , g/dm <sup>3</sup>	1,95	1,93	1,96	1,95	1,89	1,93	1,95
P <sub>o.</sub> , %	20,0	20,6	21,2	21,4	20,0	21,0	20,6
f <sub>b</sub> , MPa	32,9	34,6	38,3	34,8	37,6	35,4	36,3

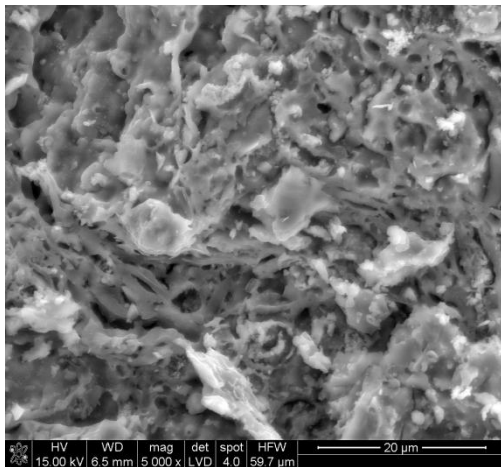
<sup>(1)</sup> – masa referencyjna

## 4. Analiza wyników badań

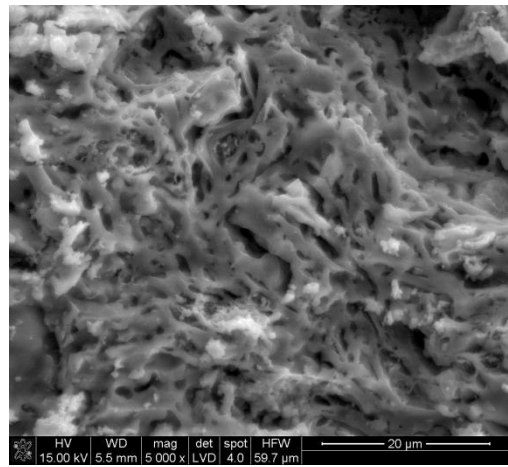
W oparciu o wcześniejsze doświadczenia oraz uzyskane w ramach niniejszej pracy rezultaty badań można stwierdzić, że zużyte masy odlewnicze (formierskie i/lub rdzeniowe) mogą być używane do produkcji ceramicznych materiałów budowlanych, otrzymywanych według technologii związanej z ich obróbką cieplną. Ze względu na dużą w nich zawartość krzemionki w postaci  $\beta$ -kwarcu o wielkościach ziaren znacznie przekraczających wielkość cząstek minerałów ilastych wchodzących w skład podstawowego surowca plastycznego wykorzystywanego do produkcji wyrobów ceramicznych, mogą one spełniać w masach plastycznych funkcję dodatku technologicznego o działaniu schudzającym. W związku z powyższym zużyte masy odlewnicze mogą być substytutem tradycyjnego dodatku schudzającego jakim jest piasek kwarcowy pochodzenia naturalnego. Ponadto niezależnie od rodzaju spoiwa organicznego (żywicy syntetycznej) wykorzystanego na etapie przygotowywania świeżych mas odlewniczych, zużyte masy odlewnicze zawierające pozosta-

łości tego rodzaju spoiw nie wpływają negatywnie na ich przydatność w omawianym kierunku zastosowania. Potwierdzają to wyniki analiz EGA (rys. 3a i 3b), z których wynika, że podstawowymi składnikami fazy gazowej emitowanej podczas ogrzewania omawianych zużytych mas odlewniczych są produkty utleniania spoiw organicznych w postaci wody (pary wodnej) oraz  $\text{CO}_2$ . Nie zarejestrowano natomiast krzywych EGA dla substancji, które mogłyby świadczyć o emisji do atmosfery jakichkolwiek silnie toksycznych furan czy dioksym, które w omawianych układach mogą być reprezentowane przez wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Świadczy to zatem o braku tego rodzaju zagrożenia dla środowiska naturalnego oraz organizmów żywych, co jest warunkiem koniecznym w aspekcie wykorzystywania na skalę przemysłową omawianych zużytych mas odlewniczych w charakterze surowców wtórnych.

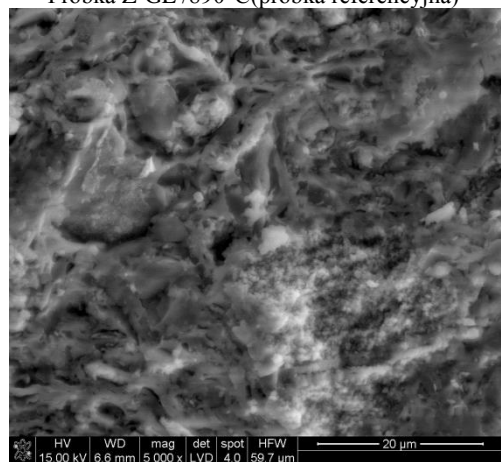
Drugim równie ważnym czynnikiem warunkującym gospodarce wykorzystanie zużytych mas odlewniczych jest jakość wyrobów gotowych uzyskanych z ich udziałem.



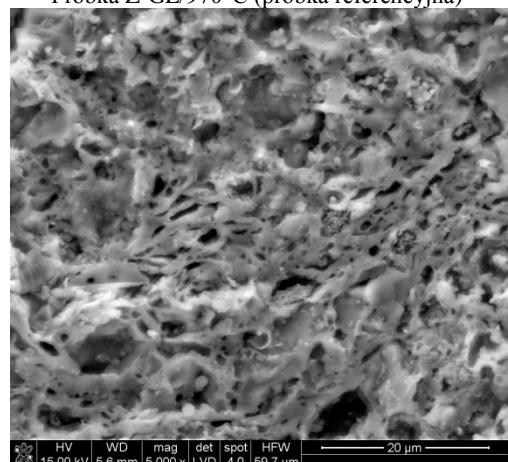
Próbka Z-GL/890°C (próbka referencyjna)



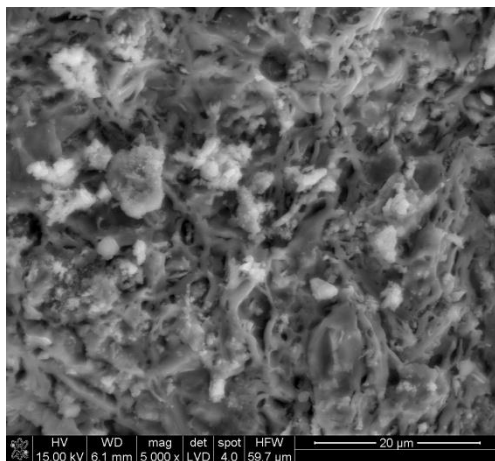
Próbka Z-GL/970°C (próbka referencyjna)



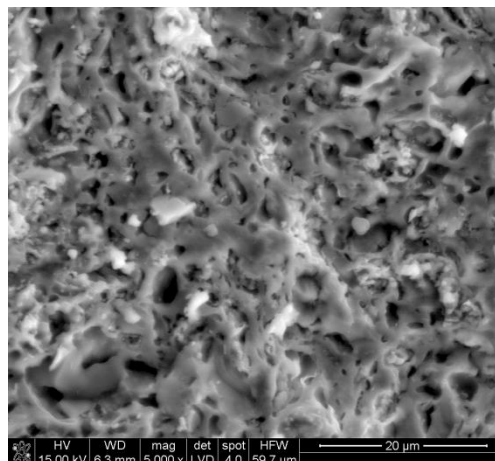
Próbka Z-SW-FU/890°C



Próbka Z-MP-FU/970°C



Próbka Z-WSK-FU/890°C



Próbka Z-MO-AF/970°C

Rys. 6. Mikrostruktura tworzyw ceramicznych

Z analizy porównawczej obejmującej podstawowe cechy eksploatacyjne uzyskanych dwóch podstawowych rodzajów tworzyw ceramicznych, tj. tworzywa referencyjnego otrzymanego z udziałem piasku kwarcowego pochodzenia naturalnego oraz kilku serii tworzyw eksperymentalnych uzyskanych z dodatkiem różnego rodzaju zużytych mas odlewniczych, wprowadzonych do mas plastycznych w ekwiwalentnych w stosunku do piasku kwarcowego ilościach wynika, że w większości przypadków właściwości tych tworzyw są porównywalne ze sobą, a w niektórych przypadkach obserwuje się nawet korzystniejsze efekty. Oznacza to, że dokonując substytucji (tabela 1) piasku kwarcowego stosowanego zwykle do schudzania surowców ilastych przeznaczonych do produkcji ceramicznych materiałów budowlanych, materiałem krzemionkowym otrzymanym w wyniku odpowiedniego przetworzenia zużytych mas odlewniczych, możemy uzyskać tworzywa ceramiczne o porównywalnej jakości. Dobrym potwierdzeniem tego przypuszczenia są obserwacje mikrostruktury omawianych tworzyw ceramicznych. Przedstawione obrazy mikrostruktur (rys. 6) dla próbek tworzyw ceramicznych otrzymywanych w różnych temperaturach oraz z udziałem różnych, ze względu na rodzaj zawartego w nich spoiwa organicznego oraz miejsce pochodzenia zużytych mas odlewniczych, można stwierdzić bardzo duże ich podobieństwo. W oparciu o tę obserwację można przyjąć założenie, że oba rodzaje omawianych dodatków schudzających, tj. piasek kwarcowy pochodzenia naturalnego oraz materiał krzemionkowy uzyskany w wyniku recyklingu zużytych mas odlewniczych, niezależnie od rodzaju i ilości występujących w nich pozostałości spoiw organicznych, zachowują się bardzo podobnie (rys. 1, 2, 3). W efekcie tego uzyskujemy tworzywa ceramiczne o zbliżonych właściwościach (tabela 2), które są determinowane mało zróżnicowaną mikrostrukturą w odniesieniu do jej podstawowych elementów składowych, tj. rodzaju i morfologii kryształów powstających produktów syntezy oraz porowatości i to zarówno w aspekcie ilościowym (objętościowy udział porów) jak również jakościowym (kształt i wielkość porów).

Reasumując należy stwierdzić, że zużyte masy odlewnicze mogą stanowić składnik mas plastycznych przeznaczonych do produkcji ceramicznych materiałów budowlanych o właści-

wościach konstrukcyjnych, pod warunkiem wcześniejszego ich przetworzenia, obejmującego operacje rozdrabniania oraz separacji magnetycznej. Celem procesu rozdrabniania, prowadzącego do rozbicia granул i grudek zwartej masy formierskiej lub rdzeniowej, występujących w zużytych masach odlewniczych po wybijaniu odlewów z form, jest odtworzenie pierwotnego uziarnienia piasku odlewniczego wykorzystywanego do otrzymywania świeżych mas, natomiast celem separacji magnetycznej jest usunięcie z nich części metalicznych w postaci zakrzepłego stopu. Ponadto należy stwierdzić, że wtórne wykorzystanie zużytych mas odlewniczych zawierających pozostałości spoiw organicznych w procesie produkcji ceramicznych materiałów budowlanych obejmującego operacje ich obróbki w temperaturach około 1000°C, nie niesie ryzyka emisji do atmosfery szkodliwych substancji gazowych będących produktami utleniania w podanych warunkach pozostałości spoiw organicznych, reprezentowanych przez różnego rodzaju żywice syntetyczne.

## 5. Wnioski

W oparciu całokształt uzyskanych wyników badań prezentowanych w niniejszym referacie, można sformułować następujące wnioski:

1. Z technologicznego punktu widzenia jest możliwe gospodarcze wykorzystywanie zużytych mas odlewniczych do produkcji ceramicznych materiałów budowlanych o właściwościach konstrukcyjnych.
2. Warunkiem koniecznym ich stosowania jest wstępne przetworzenie zużytych mas odlewniczych obejmujące operacje rozdrabniania, prowadzące do rozbicia zwartych fragmentów masy formierskiej lub rdzeniowej występujących w postaci różnej wielkości granул lub grudek powstających podczas wybijania odlewów z form oraz separację magnetyczną, której celem jest usunięcie pozostałości zakrzepłego stopu.



3. Obecność w zużytych masach odlewniczych pozostałości spoiw organicznych jest zjawiskiem korzystnym, gdyż w wyniku ich utleniania wyzwala się dodatkowe ilości energii cieplnej wykorzystywanej bezpośrednio w procesie wypalania tworzyw, a produkty ich spalania nie zawierają szkodliwych dla środowiska naturalnego i organizmów żywych groźnych dioksyn i furan.
4. Materiał krzemionkowy otrzymany w wyniku recyklingu zużytych mas odlewniczych jest surowcem alternatywnym w stosunku do piasku kwarcowego pochodzenia naturalnego, a uzyskane z jego udziałem tworzywa ceramiczne charakteryzują się porównywalnymi właściwościami.
5. Nie obserwuje się wyraźnych różnic w mikrostrukturze tworzyw ceramicznych otrzymanych z ekwiwalentnym udziałem zużytych mas odlewniczych lub piasku kwarcowego pochodzenia naturalnego co oznacza, że materiał krzemionkowy uzyskany w wyniku recyklingu zużytych mas odlewniczych, podobnie jak wspomniany piasek kwarcowy, spełnia w masach plastycznych rolę typowego dodatku korygującego właściwości plastyczne surowca ilastego, a więc inertnego dodatku mineralnego, nie oddziałującego chemicznie lub oddziałującego tylko w nieznacznym stopniu z pozostałymi składnikami masy ceramicznej.

*Referat jest wynikiem badań prowadzonych w ramach pracy naukowej finansowanej ze środków na naukę w latach 2007 – 2009 jako projekt badawczo-rozwojowy nr R07 012 02*

## Literatura

- [1] Wyszomirski, P. & Galos, K. (2003). Ceramika Budowlana, Vol. XLV, Nr 3, s. 3 ÷ 8.
- [2] Praca zbiorowa pod redakcją J. Małolepszego oraz w zespole autorskim: M. Gawlicki, W. Pichór, E. Brylska, W. Brylicki, A. Łagosz, W. Nocuń-Wczelik, M. Petri, Z. Pytel, W. Roszczyniański, J. Stolecki, Materiały budowlane. Podstawy technologii i metody badań, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2004.
- [3] Awgustynik, A.J. (1980). Ceramika, Wyd. Arkady, Warszawa, 1980.
- [4] Najlepsze Dostępne Techniki (BAT), Wytoczne branży ceramiki budowlanej i ogniotrwalej, listopad 2004.
- [5] Żmudzińska, M. & Latała-Holtzer, M. (2005). Odpadowe masy formierskie - możliwości ich utylizacji, *Przegląd Odlewnictwa*, Nr 1, s. 34 ÷ 36.
- [6] Pezarski, F., Maniowski, Z., Baliński, A., Izdebska-Szanda, I., & Smoluchowska, E. (1995). Attempts at Utilization of the Used Moulding and Core Sands in Manufacture of Building Ceramics, I International Conference „Modern Foundry Technologies – Environmental Protection”, Kraków, 6-8 września 1995, pp. 56 ÷ 60.
- [7] Pytel, Z. (2008). Production and exploitation of ceramic building materials having foundry waste materials, *Archives of Foundry Engineering*, Vol. 8, Special Issues 2, pp. 49÷55.
- [8] Pytel, Z. (2011). Characteristic Features of Ceramic Materials Containing Waste Moulding Sand, *Materiały Ceramiczne (Ceramic Materials)*, Vol. 63, Nr 1, pp. 64 ÷ 73.
- [9] Lewandowski, J.L. (1997). Tworzywa na formy odlewnicze, Wydawnictwo Akapit, Kraków.
- [10] Monografia pt. „Metody ograniczenia odpadów z procesów odlewniczych oraz sposoby ich zagospodarowania”, Praca zbiorowa pod redakcją Mariusza Holtzera i Józefa Dańko oraz w zespole autorskim: Józef Dańko, Mariusz Holtzer, Jan Małolepszy, Zdzisław Pytel, Rafał Dańko, Marek Gawlicki, Artur Łagosz, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków 2010.
- [11] Pytel, Z. (2009). Wykorzystanie zużytych mas odlewniczych do produkcji ceramicznych materiałów budowlanych – Część 1, *Materiały Ceramiczne*, Vol. 61, 3, s. 201 ÷ 207.
- [12] Projekt wynalazczy p.t. „Sposób przetworzenia i wykorzystania zużytych mas odlewniczych”, zgłoszenie patentowe nr P – 389371 z mocą od dnia 23. 10. 2009.
- [13] PN-EN 771-1: 2005 - Wymagania dotyczące elementów murowych, cz. 1: Elementy murowe ceramiczne.
- [14] PN-EN 772-13:2001 – Metody badań elementów murowych. Część 13: Określenie gęstości netto i gęstości brutto elementów murowych w stanie suchym (z wyjątkiem kamienia naturalnego).
- [15] PN-EN 772-1:2001 – Metody badań elementów murowych. Część 1: Określenie wytrzymałości na ściskanie.
- [16] PN-B-12016: 1970 – Wyroby ceramiki budowlanej. Badania techniczne.

## Characteristic of ceramic materials obtained with used moulding sands containing organic binders

### Abstract

This study summarises the properties of ceramic materials based on plastic mixes, containing used moulding sands as the leaning agent. Though the moulding sands came from several foundry plants, they contain the same binding agent. These bonding agents belong to the group of organic binders based on furane or phenol-formaldehyd resins. In the context of potential hazards associated with hazardous gas emissions in the form of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) released at high temperatures required during the burning of

ceramic products, research work is undertaken to work out the method of disposal of one of the most hazardous types of used moulding mix.

Two types of ceramic materials are going to be obtained. The first type is the reference material made of the ceramic mix containing the natural silica sand as the leaning agent. The second type of ceramic products are experimental materials produced from ceramic mixes too, but in this case, the leaning agent was silica raw material obtained as a result of waste foundry moulding mixes recycling. Those waste mixes contained some residues of organic binders. The waste raw material was introduced into the final mix in amount equivalent to quartz mass in reference mix.

The usability of this type of recycled product is assessed by comparative analysis of the two materials, covering their functional parameters and selected elements of microstructural analysis. Results indicate there are no negative environmental impacts associated with potential PAHs emissions during the manufacturing process of the ceramic materials containing used sand mix with organic binders and show that thus obtained ceramic materials are comparable to the reference materials in terms of their functional qualities and parameters.