

# Ocena ekologiczna mas formierskich z nowymi spoiwami nieorganicznymi

I. Izdebska-Szanda <sup>\*\*</sup>, M. Żmudzińska <sup>a</sup>, J. Faber <sup>a</sup>, K. Perszewska <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

\*Kontakt korespondencyjny: e-mail: irena.szanda@iod.krakow.pl

Otrzymano 20.06.2014; zaakceptowano do druku 12.07.2014

## Streszczenie

Rosnące wymagania dotyczące ochrony środowiska powodują zainteresowanie technologiami zapewniającymi możliwie najmniejszą szkodliwość dla otoczenia.

W wyniku realizacji prac badawczych w ramach projektu strukturalnego, opracowana została kompleksowa technologia wytwarzania form i rdzeni, która obejmuje wszystkie etapy cyklu produkcyjnego: od wprowadzenia nowego, ekologicznego spoiwa do wykonania form i rdzeni, poprzez proces ich wybijania, regeneracji zużytych mas formiersko-rdzeniowych, aż po ponowne wprowadzenie odzyskanego, pełnowartościowego piasku zregenerowanego, jako osnowy ziarnowej do wykonywania świeżych mas i utylizację materiałów odpadowych. Ponieważ recykling materiałów odpadowych wiąże się z kosztami inwestycyjnymi, pozostaje problem ich ewentualnego, bezpiecznego składowania, eliminującego ujemny wpływ na środowisko naturalne.

Dlatego w niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań wymywalności do środowiska substancji szkodliwych z technologicznych odpadów odlewniczych na bazie modyfikowanych spoiw nieorganicznych: masy odpadowej wybitej oraz odpadów poregeneracyjnych. Określone wielkości wskaźników zanieczyszczeń w mg/kg suchego odpadu porównano z wartościami granicznymi. Pozwoliło to na ocenę ekologiczną badanego odpadu w odniesieniu do aktualnych normatywów.

**Słowa kluczowe:** Ochrona środowiska, odpadowa masa formierska, wymywalność, składowanie odpadów

## 1. Wprowadzenie

Coraz bardziej restrykcyjne wymagania dotyczące ochrony środowiska powodują wzrost znaczenia tych technologii, które przy zapewnieniu wymaganych parametrów technicznych i technologicznych, zapewniają możliwie najmniejszą szkodliwość dla otoczenia [1-5].

Dlatego w ramach projektu strukturalnego opracowana została kompleksowa technologia wytwarzania form i rdzeni z zastosowaniem nowych, modyfikowanych chemicznie spoiw nieorganicznych [6, 7], które poprzez poprawę wybijalności i regenerowalności sporządzanych z nimi mas umożliwią szersze stosowanie tych spoiw do odlewania stopów metali nieżelaznych, przy zachowaniu ich ekologicznego charakteru.

Opracowana technologia obejmuje wszystkie etapy cyklu produkcyjnego: od wprowadzenia nowego, ekologicznego spoiwa do wykonania form i rdzeni, poprzez proces ich wybijania, regeneracji zużytych mas formiersko-rdzeniowych, aż po ponowne wprowadzenie odzyskanego, pełnowartościowego piasku zregenerowanego, jako osnowy ziarnowej do wykonywania świeżych mas i utylizację materiałów odpadowych.

Zgodnie z ustawą o odpadach [8, 9] w zakresie gospodarki odpadami obowiązują następujące działania:

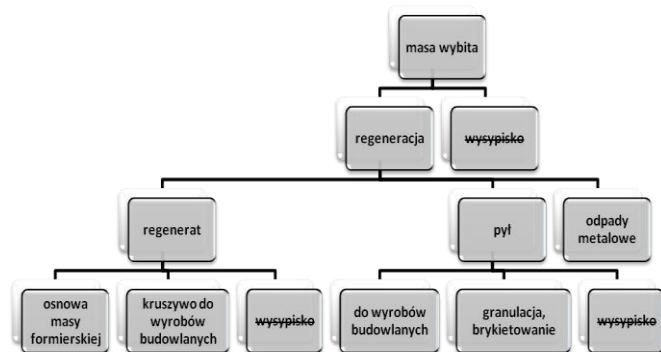
- zapobiegać powstawaniu odpadów lub ograniczać ilość odpadów i ich negatywne oddziaływanie na środowisko przy wytwarzaniu produktów, podczas i po zakończeniu ich użytkowania,
- zapewniać zgodny z zasadami ochrony środowiska odzysk, jeżeli nie udało się zapobiec ich powstawaniu,

- zapewnić zgodne z zasadami ochrony środowiska unieszkodliwienie odpadów, których powstaniu nie udało się zapobiec, lub których nie udało się poddać odzyskowi.

Odpadami pochodzącymi z odlewni, które potencjalnie mogą oddziaływać najbardziej na środowisko są odpadowe masy formierskie i rdzeniowe oraz pyły. [10, 11].

W przypadku mas samoutwardzalnych, do których należą masy z nowymi spoiwami, regeneracja jest podstawowym i efektywnym sposobem zagospodarowania odpadów na miejscu w odlewni, zgodnie z wytycznymi ochrony środowiska [11, 12], zgodnie z którymi odpady, jeśli to możliwe powinny być zagospodarowane w miejscu ich powstawania.

Możliwości zagospodarowania odpadowej masy wybitej z nowej technologii, na poszczególnych stopniach jej przetwarzania przedstawia poniższy schemat:



Rys. 1. Zagospodarowanie masy wybitej z nowej technologii

Przedstawione powyżej możliwości zagospodarowania zużytych mas formierskich w niektórych pozaodlewniczych gałęziach przemysłu świadczą o tym, że zużyte masy formierskie można z powodzeniem utylizować. Składowanie na wysypisku jest rozwiązaniem ostatecznym.

Ponieważ recykling materiałów odpadowych wiąże się z kosztami inwestycyjnymi, pozostaje problem ich ewentualnego, bezpiecznego składowania, eliminującego ujemny wpływ na środowisko naturalne. Dlatego dla sprawdzenia możliwości bezpiecznego składowania odpadowych materiałów z nowej technologii przeprowadzono kontrolne badania wymywalności zanieczyszczeń z technologicznych odpadów odlewniczych.

Zgodnie z katalogiem odpadów [13] odpady odlewnicze zawierające substancje niebezpieczne zakwalifikowane zostały do odpadów niebezpiecznych. W maju 2004 roku w Rozporządzeniu Ministra Środowiska [14] określono warunki, w których uznaje się, że odpady zaliczone do niebezpiecznych nie posiadają właściwości i składników powodujących, że są one niebezpieczne. Pozwala to na ocenę ekologiczną powstających w procesach odlewniczych odpadów w aspekcie ich ujemnego wpływu na środowisko naturalne.

## 2. Badania własne

Badania własne obejmowały określenie rodzaju i ilości zanieczyszczeń wymywanych z badanych odpadów. Do badań pobrano:

- masę odpadową wybitą (na bazie modyfikowanego spoiwa nieorganicznego),
- odpady poregeneracyjne stanowiące mieszaninę pyłu z regeneratem.

### 2.1. Metody badań

Badania wymywalności zanieczyszczeń poprzedzono oznaczeniem wilgotności odpadów zgodnie z normą PN-93/Z-15008/2. Następnie przygotowane próby odpadów poddano badaniom wymywalności zgodnie z normą PN-Z-15009:1997 Odpady stałe. Przygotowanie wyciągu wodnego. Metoda polega na wymywaniu zanieczyszczeń występujących w badanych odpadach wodą redestylowaną w warunkach statyczno-dynamicznych, oddzieleniu składników nie rozpuszczonych, analizie fizyko-chemicznej otrzymanych wyciągów wodnych oraz określeniu ilości wylugowanych zanieczyszczeń z badanego odpadu. Każda próba odpadu poddana była 3-krotnie wymywaniu (I, II, III stopień wymywania). Otrzymane wyciągi wodne poddano badaniom analitycznym określając następujące wskaźniki zanieczyszczeń:

- odczyn pH PN-90/C-04540.01
- chlorki PN-ISO 9297: 1994
- chemiczne zapotrzebowanie tlenu metodą dwuchromianową (ChZTCr) PN-ISO 6060:2006
- indeks fenolowy PN-ISO 6439: 1994
- aldehyd mrówkowy (formaldehyd) PN-71/C-04593
- glin PB-NJL-W-26, wyd. 1
- sól, potas, azot amonowy PN-EN ISO 14911: 2002
- azotyny, siarczany PN-EN ISO 10304-1: 2009
- ogólny węgiel organiczny PN-EN 1484: 1999
- substancje rozpuszczone ogólne PB-NJL-W-24, wyd. 1a PN/-79/C-04541
- benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)piren, benzo(ghi)perylene, indeno(1,2,3-c,d)piren, WWA (suma 4, bez benzo(a)pirenu) PN-EN ISO 17993:2005, z wyłączeniem pkt 8.5.3

Oznaczenie odczynu pH wykonane za pomocą pH- metru polegało na pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa w układzie: elektroda zespolona - roztwór badany.

Chlorki w badanym roztworze oznaczono metodą argentometryczną polegającą na miareczkowaniu ich roztworem azotanu srebra wobec chromianu potasowego jako wskaźnika w środowisku pH 7 - 9.

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu metodą dwuchromianową określono, oznaczając ilość dwuchromianu potasowego w przeliczeniu na tlen, zużytego na utlenienie związków organicznych i niektórych nieorganicznych obecnych w badanym ekstrakcie.

Indeks fenolowy oznaczono metodą spektrofotometryczną z 4-aminoantypiryną po destylacji oraz ekstrakcją chloroformem.

Aldehyd mrówkowy (formaldehyd) oznaczono metodą spektrofotometryczną z kwasem chromotropowym w środowisku silnie kwaśnym.

Glin oznaczono metodą spektrofotometryczną. Sód, potas, azot amonowy, azotyny oraz siarczany oznaczono metodą chromatografii jonowej. Ogólny węgiel organiczny oznaczono metodą spektrometrii w podczerwieni. Substancje rozpuszczone oznaczono metodą wagową.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) oznaczono metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej HPLC z detekcją fluorescencyjną po ekstrakcji ciecz-ciecz.

## 2.2. Określenie wskaźników zanieczyszczeń wymywanych z badanych odpadów

Wyniki badań wymywalności podano poniżej w tabeli 1 oraz w tabeli 2. W tabeli 2 podano wartości średnie określonych wskaźników zanieczyszczeń w mg/kg suchego odpadu.

Przeprowadzone badania wymywalności zanieczyszczeń z technologicznych odpadów odlewniczych wykazały, że:

- a) masa odpadowa wybita charakteryzowała się odczynem alkalicznym: wartość wskaźnika pH w I stopniu wymywania wynosiła 9,4. Należy zwrócić uwagę na fakt, że zanieczyszczenia wpływające na alkaliczność badanej masy zostały

wymyte w I stopniu wymywania. Eluaty otrzymane w kolejnych stopniach wymywania posiadały odczyn słabo kwaśny, o wartości wskaźnika pH odpowiednio: 6,02 oraz 5,49. Ilości wymywanych chlorków w poszczególnych stopniach wymywania wynosiły: 6,5 mg Cl/dm<sup>3</sup>; 5,7 mg Cl/dm<sup>3</sup> oraz 5,2 mg Cl/dm<sup>3</sup>. Określone wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT<sub>Cr</sub>) wynosiły kolejno: 217,74 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>; 26,22 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> oraz 11,40 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Fenole występowały tylko w I oraz II stopniu wymywania, ich określona wartość wynosiła odpowiednio: 0,008 mg/dm<sup>3</sup> oraz 0,004 mg/dm<sup>3</sup>. Oznaczone stężenie aldehydu mrówkowego (formaldehydu) w kolejnych wymywaniach wynosiło: 0,073 mg/dm<sup>3</sup>, 0,058 mg/dm<sup>3</sup> oraz 0,050 mg/dm<sup>3</sup>. Obecność glinu stwierdzono w II i III stopniu wymywania – określone ilości tego zanieczyszczenia wynosiły kolejno: 0,107 mg Al/dm<sup>3</sup> oraz 0,181 mg Al/dm<sup>3</sup>. Określone stężenia sodu malały w kolejnych stopniach wymywania, wynosząc kolejno: 357,0 mg Na/dm<sup>3</sup>, 25,0 mg Na/dm<sup>3</sup> oraz 7,1 mg Na/dm<sup>3</sup>. Oznaczone stężenia potasu były równe: 1,00 mg K/dm<sup>3</sup>, 0,26 mg K/dm<sup>3</sup> oraz 0,15 mg K/dm<sup>3</sup>. Określone ilości azotu amonowego wynosiły: 0,92 mg N<sub>NH4</sub>/dm<sup>3</sup>, 0,28 mg N<sub>NH4</sub>/dm<sup>3</sup>, 0,21 mg N<sub>NH4</sub>/dm<sup>3</sup> w kolejnych stopniach wymywania.

Tabela 1.

Wartości średnie określonych wskaźników zanieczyszczeń w mg/dm<sup>3</sup> z dwóch równoległych oznaczeń badanych odpadów

Rodzaj odpadu	Masa odpadowa wybita			Odpady poregeneracyjne		
Stopień wymywania	I	II	III	I	II	III
Objętość wody zastosowanej do badań wymywalności [ml]	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Objętość uzyskanego eluatu [ml]	970	996	997	972	995	996
Oznaczany wskaźnik	Określone wartości					
Odczyn pH	9,40	6,02	5,49	9,90	6,66	6,05
Chlorki [mg Cl/dm <sup>3</sup> ]	6,5	5,7	5,2	7,6	6,4	5,9
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT <sub>Cr</sub> [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	217,7	26,2	11,4	179,3	30,8	16,0
Indeks fenolowy [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,008	0,004	<0,002	0,012	0,008	<0,002
Aldehyd mrówkowy [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,073	0,058	0,050	0,131	0,089	0,062
Glin [mg Al/dm <sup>3</sup> ]	<0,010	0,107	0,181	0,011	0,079	0,113
Sód [mg Na/dm <sup>3</sup> ]	357,0	25,0	7,1	299,0	23,0	6,9
Potas [mg K/dm <sup>3</sup> ]	1,00	0,26	0,15	2,23	0,25	0,15
Azot amonowy [mg N <sub>NH4</sub> /dm <sup>3</sup> ]	0,92	0,28	0,21	0,99	0,29	0,22
Azotyny [mg NO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	0,075	0,021	0,016	0,360	0,024	0,016
Siarczany [mg SO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup> ]	1,3	<0,4	<0,4	2,0	<0,4	<0,4
Ogólny węgiel organiczny [mg C/dm <sup>3</sup> ]	112,0	5,9	1,84	86,0	5,26	1,74
Substancje rozpuszczone ogólne [mg/dm <sup>3</sup> ]	1140	89	35	956	82	27
Benzo(b)fluoranten [μg/dm <sup>3</sup> ]	0,010	<0,002	<0,002	0,010	<0,002	0,016
Benzo(k)fluoranten [μg/dm <sup>3</sup> ]	0,007	<0,003	<0,003	0,005	<0,003	0,006
Benzo(a)piren [μg/dm <sup>3</sup> ]	0,010	<0,003	<0,003	0,007	<0,003	<0,003
Benzo(g,h,i)perylene [μg/dm <sup>3</sup> ]	0,010	<0,002	<0,002	0,007	<0,002	0,002
Indeno(1,2,3-c,d)piren [μg/dm <sup>3</sup> ]	0,010	<0,004	<0,004	0,007	<0,004	<0,004
WWA (suma) [μg/dm <sup>3</sup> ]	0,037	<0,002	<0,002	0,029	<0,002	0,024

Tabela 2.

Wartości średnie określonych wskaźników zanieczyszczeń z dwóch równoległych oznaczeń badanych odpadów w mg/kg suchego odpadu

Rodzaj odpadu	Masa odpadowa wybita				Odpady poregeneracyjne			
Stopień wymywania	I	II	III	Σ	I	II	III	Σ
Objętość wody zastosowanej do badań wymywalności [ml]	1000	1000	1000	3000	1000	1000	1000	3000
Objętość uzyskanego eluatu [ml]	970	996	997	2963	972	995	996	2963
Oznaczany wskaźnik	Określone wartości							
Odczyn pH	9,40	6,02	5,49	---	9,90	6,66	6,05	---
Chlorki [mg Cl/dm <sup>3</sup> ]	63,1	56,8	51,8	171,7	73,9	63,7	58,8	196,4
Chemiczne zapotrzebowanie tlenu ChZT <sub>Cr</sub> [mg O <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	2112,1	261,2	113,7	2487,0	1742,8	306,3	158,9	2208,0
Indeks fenolowy [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,078	0,040	<0,020	0,118	0,117	0,079	<0,020	0,196
Aldehyd mrówkowy [mg/dm <sup>3</sup> ]	0,708	0,578	0,499	1,785	1,273	0,886	0,618	2,777
Glin [mg Al/dm <sup>3</sup> ]	<0,097	1,066	1,805	2,871	0,107	0,786	1,125	2,018
Sód [mg Na/dm <sup>3</sup> ]	3462,9	249,0	70,8	3782,7	2906,3	228,9	68,72	3203,9
Potas [mg K/dm <sup>3</sup> ]	9,70	2,59	1,49	13,78	21,68	2,49	1,49	25,66
Azot amonowy [mg N <sub>NH4</sub> /dm <sup>3</sup> ]	8,92	2,79	2,09	13,80	9,62	2,89	2,19	14,70
Azotyny [mg NO <sub>2</sub> /dm <sup>3</sup> ]	0,73	0,21	0,16	1,10	3,50	0,24	0,16	3,90
Siarczany [mg SO <sub>4</sub> /dm <sup>3</sup> ]	12,6	<4,0	<4,0	12,6	18,4	<4,0	<4,0	18,4
Ogólny węgiel organiczny [mg C/dm <sup>3</sup> ]	1086,4	58,7	18,3	1163,4	835,9	52,3	17,3	905,5
Substancje rozpuszczone ogólne [mg/dm <sup>3</sup> ]	11058	886	349	12293	9292	816	269	10377
Benzo(b)fluoranten [μg/dm <sup>3</sup> ]	0,097	<0,020	<0,020	0,097	0,097	<0,020	0,159	0,256
Benzo(k)fluoranten [μg/dm <sup>3</sup> ]	0,068	<0,030	<0,030	0,068	0,049	<0,030	0,060	0,109
Benzo(a)piren [μg/dm <sup>3</sup> ]	0,097	<0,030	<0,030	0,097	0,068	<0,030	<0,030	0,068
Benzo(g,h,i)perylen [μg/dm <sup>3</sup> ]	0,097	<0,020	<0,020	0,097	0,068	<0,020	0,020	0,088
Indeno(1,2,3-c,d)piren [μg/dm <sup>3</sup> ]	0,097	<0,040	<0,040	0,097	0,068	<0,040	<0,040	0,068
WWA (suma) [μg/dm <sup>3</sup> ]	0,359	<0,020	<0,020	0,359	0,282	<0,020	0,239	0,521

Oznaczone ilości azotynów w poszczególnych wymywaniach wynosiły: 0,075 mg/dm<sup>3</sup>, 0,021 mg/dm<sup>3</sup>, 0,016 mg/dm<sup>3</sup>. Obecność siarczanów stwierdzono tylko w I stopniu wymywania, ich oznaczona ilość była równa: 1,3 mg/m<sup>3</sup>. Stężenie ogólnego węgla organicznego wynosiło kolejno: 112,0 mg C/dm<sup>3</sup>, 5,89 mg C/dm<sup>3</sup> oraz 1,84 mg C/dm<sup>3</sup>. Określone stężenia substancji rozpuszczonych ogólnych wynosiły: 1140 mg/dm<sup>3</sup>, 89 mg/dm<sup>3</sup>, 35 mg/dm<sup>3</sup> w poszczególnych stopniach wymywania. Obecność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) stwierdzono tylko w I stopniu wymywania. Określone stężenie benzo(b)fluorantenu było równe: 0,010 μg/dm<sup>3</sup>, benzo(k)fluorantenu: 0,007 μg/dm<sup>3</sup>, benzo(a)pirenu: 0,010 μg/dm<sup>3</sup>, benzo(g,h,i)perylen: 0,010 μg/dm<sup>3</sup>, indeno(1,2,3-c,d)pirenu: 0,010 μg/dm<sup>3</sup>. Suma czterech WWA (bez benzo(a)piranu) wynosiła: 0,037 μg/dm<sup>3</sup>. Wartości większości określonych wskaźników zanieczyszczeń malały w kolejnych wymywaniach, przy czym największe ich ilości wymywane były w I stopniu wymywania. Natomiast wzrost stężeń stwierdzono w przypadku wymywania glinu.

- b) odpady poregeneracyjne - zanieczyszczenia wpływające na alkaliczność badanego odpadu zostały wymyte w I stopniu wymywania. Określone wartości odczynu pH wynosiły kolejno: 9,90; 6,66 oraz 6,05. Oznaczone ilości chlorków wynosiły: 7,6 mg Cl/dm<sup>3</sup>, 6,4 mg Cl/dm<sup>3</sup> oraz 5,9 mg Cl/dm<sup>3</sup>. Określone wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT<sub>Cr</sub>) były równe: 179,3 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, 30,78 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup> oraz 15,96 mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. Fenole występowały tylko w I i II stopniu wymywania, ich oznaczone ilości wynosiły: 0,012 mg/dm<sup>3</sup> oraz 0,008 mg/dm<sup>3</sup>. Określone stężenia aldehydu mrówkowego (formaldehydu) wynosiły: 0,131 mg/dm<sup>3</sup>,

0,089 mg/dm<sup>3</sup> oraz 0,062 mg/dm<sup>3</sup>. Stężenia glinu w kolejnych stopniach wymywania wynosiły: 0,011 mg Al/dm<sup>3</sup>, 0,079 mg Al/dm<sup>3</sup>, 0,113 mg Al/dm<sup>3</sup>. Oznaczone stężenia sodu wynosiły kolejno: 299,0 mg Na/dm<sup>3</sup>, 23,0 mg Na/dm<sup>3</sup> oraz 6,9 mg Na/dm<sup>3</sup>. Określone ilości potasu były równe: 2,23 mg K/dm<sup>3</sup>; 0,25 mg K/dm<sup>3</sup>; 0,15 mg K/dm<sup>3</sup>. Stężenia azotu amonowego wynosiły: 0,99 mg N<sub>NH4</sub>/dm<sup>3</sup>, 0,29 mg N<sub>NH4</sub>/dm<sup>3</sup> oraz 0,22 mg N<sub>NH4</sub>/dm<sup>3</sup>. Oznaczone ilości azotynów były równe: 0,360 mg NO<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>, 0,024 NO<sub>2</sub> mg/dm<sup>3</sup> oraz 0,016 NO<sub>2</sub> mg/dm<sup>3</sup>. Siarczany występowały tylko w I stopniu wymywania i były równe: 2,0 mg SO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>. Określone stężenia ogólnego węgla organicznego wynosiły: 86,0 mg C/dm<sup>3</sup>, 5,26 mg C/dm<sup>3</sup>, 1,74 mg C/dm<sup>3</sup> w poszczególnych stopniach wymywania. Oznaczone stężenia substancji rozpuszczonych ogólnych były równe: 956 mg/dm<sup>3</sup>, 82 mg/dm<sup>3</sup>, 27 mg/dm<sup>3</sup> w kolejnych wymywaniach. Obecność benzo(a)pirenu (0,007 μg/dm<sup>3</sup>) oraz indeno(1,2,3-c,d)pirenu (0,007 μg/dm<sup>3</sup>) stwierdzono tylko w I stopniu wymywania. Natomiast benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten oraz benzo(ghi)perylen występował w I i III stopniu wymywania. Ilości większości wskaźników zanieczyszczeń malały w kolejnych wymywaniach.

### 3. Ocena ekologiczna badanych odpadów

Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001r. w sprawie katalogu odpadów [13]:

- rdzenie i formy odlewnicze po procesie odlewania zawierające substancje niebezpieczne zakwalifikowane zostały do odpadów niebezpiecznych – kod 10 10 07,

- rdzenie i formy odlewnicze po procesie odlewania nie zawierające substancji niebezpiecznych zakwalifikowane zostały do odpadów innych niż niebezpieczne – kod 10 10 08,
- inne cząstki stałe zawierające substancje niebezpieczne zakwalifikowane zostały do odpadów niebezpiecznych – kod 10 10 11,
- inne cząstki stałe nie zawierające substancji niebezpiecznych zakwalifikowane zostały do odpadów innych niż niebezpieczne – kod 10 10 12.

W Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 13 maja 2004 r. w sprawie warunków, w których uznaje się, że odpady nie są niebezpieczne [14] podano wartości graniczne parametrów w odniesieniu do właściwości odpadów oraz maksymalne stężenia składników odpadów, poniżej których odpad uznaje się za niebezpieczny. Zgodnie z niniejszym rozporządzeniem:

- odpad nie posiada właściwości drażniących, jeżeli odczyn pH wyciągu wodnego z badań wymywalności jest większy niż 3,0 oraz mniejszy niż 11,5,
- odpad nie posiada właściwości żrących, jeżeli odczyn pH wyciągu wodnego z badań wymywalności jest większy niż 2,0 oraz mniejszy niż 12,5.

Ponadto w załączniku nr 3 niniejszego rozporządzenia podano wartości graniczne stężeń składników odpadów, poniżej których odpad zawierający je nie jest zakwalifikowany jako niebezpieczny. Składniki te, to substancje wysoce toksyczne, toksyczne, szkodliwe, żrące, drażniące, rakotwórcze, działające szkodliwie na rozrodczość, mutagenne. W tabeli 3, podano wartości tych stężeń.

Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. [15] określa kryteria oraz procedury dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu. W rozporządzeniu tym podane są dopuszczalne wartości graniczne zanieczyszczeń wymywanych z odpadów obojętnych dopuszczonych do składowania na składowisku odpadów obojętnych, kryteria dopuszczania odpadów niebezpiecznych do składowania na składowisku odpadów niebezpiecznych oraz kryteria dopuszczania odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne, które nie stanowią odpadów komunalnych do składowania na składowisku odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne.

Przeprowadzone badania wymywalności technologicznych odpadów odlewniczych wykazały, że masa odpadowa wybita posiadała odczyn alkaliczny, o wartości wskaźnika pH 9,4, przy czym zanieczyszczenia wpływające na alkaliczność badanej masy zostały wymyte w I stopniu wymywania.

Określona sumaryczna ilość wymywanych z 1 kg tego odpadu:

- substancji szkodliwych wynosiła 0,40% i była mniejsza od wartości granicznej równej 25%,
- substancji toksycznych wynosiła 0,12% i była mniejsza od wartości granicznej równej 3%
- substancji rakotwórczych kategorii 1 lub 2 wynosiła 0,000000046% i była mniejsza od wartości granicznej równej 0,1%
- substancji rakotwórczych kategorii 3 wynosiła 0,00018% i była mniejsza od wartości granicznej równej 1%

Tabela 3.

Wartości graniczne stężeń, poniżej których odpad nie jest zakwalifikowany jako niebezpieczny.

Substancje	Stężenie, dla którego uznaje się, że odpad nie posiada składników
Jedna lub więcej substancji wysoce toksycznych	łączne stężenia – poniżej 0,1%
Jedna lub więcej substancji toksycznych	łączne stężenia – poniżej 3%
Jedna lub więcej substancji szkodliwych	łączne stężenia – poniżej 25%
Jedna lub więcej substancji żrących określonych jako R35	łączne stężenia – poniżej 1%
Jedna lub więcej substancji żrących określonych jako R34	łączne stężenia – poniżej 5%
Jedna lub więcej substancji drażniących określonych jako R41	łączne stężenia – poniżej 10%
Jedna lub więcej substancji drażniących określonych jako R36, R37 i R38	łączne stężenia – poniżej 20%
Jedna substancja rakotwórcza kategorii 1 lub 2	łączne stężenia – poniżej 0,1%
Jedna substancja rakotwórcza kategorii 3	łączne stężenia – poniżej 1%
Jedna substancja szkodliwa na rozrodczość kategorii 1 lub 2 określona jako R60, R61	łączne stężenia – poniżej 0,5%
Jedna substancja szkodliwa na rozrodczość kategorii określona jako R62, R63	łączne stężenia – poniżej 5%
Jedna substancja mutagenna kategorii 1 lub 2 określona jako R46	łączne stężenia – poniżej 0,1%
Jedna substancja mutagenna kategorii 3 określona jako R40	łączne stężenia – poniżej 1%

Badana masa odpadowa wybita nie posiadała właściwości żrących ani drażniących, nie jest niebezpieczna. Masie tej odpowiada kod 10 10 08. Masa odpadowa wybita może być składowana na składowisku odpadów obojętnych.

Odpady poregeneracyjne charakteryzowały się odczynem alkalicznym o wartościach wskaźnika pH 9,9, zanieczyszczenia wpływające na alkaliczność tego odpadu zostały wymyte w I stopniu wymywania.

Określona sumaryczna ilość wymywanych z 1 kg tego odpadu:

- substancji szkodliwych wynosiła 0,34% i była mniejsza od wartości granicznej równej 25%,
- substancji toksycznych wynosiła 0,09% i była mniejsza od wartości granicznej równej 3%
- substancji rakotwórczych kategorii 1 lub 2 wynosiła 0,000000059% i była mniejsza od wartości granicznej równej 0,1%
- substancji rakotwórczych kategorii 3 wynosiła 0,00028% i była mniejsza od wartości granicznej równej 1%.

Odpady poregeneracyjne nie są niebezpieczne. Nie posiadają właściwości żrących ani drażniących, odpowiada jej kod 10 10 12. Odpady poregeneracyjne mogą być składowane na składowisku odpadów obojętnych.

## 4. Podsumowanie

Zastosowana procedura badań odpadów pozwoliła na określenie maksymalnej ilości wymywanych z nich zanieczyszczeń. W warunkach rzeczywistych składowania odpadów, na szybkość procesu migracji zanieczyszczeń do środowiska naturalnego wpływają warunki atmosferyczne.

Badane odpady odlewnicze, pochodzące z technologii formy na bazie spoiw nieorganicznych nie są niebezpieczne.

Dla ograniczenia ujemnego wpływu składowanych odpadów odlewniczych na środowisko naturalne należy dążyć do stosowania spoiw nieorganicznych.

## Podziękowania

W artykule przedstawiono wyniki części badań prowadzonych w ramach projektu POIG.01.01.02-00-015/09 „Zaawansowane materiały i technologie”, Obszar VII Zadanie 3 „Ekologiczne technologie formy i rdzenia dla odlewów z metali nieżelaznych wraz z ich recyklingiem i utylizacją” współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej i budżetu państwa.

## Literatura

- [1] Holtzer M., (2002): Trends in sand molds and cores with inorganic binder to reduce harmful impact an environment *Archives of Foundry*, 2 (3), 50-56, ISSN 1642-5308.
- [2] M. Holtzer, B. Grabowska. (2008). Modern sand moulds with inorganic binder, In XI Foundry Conference Technical 2008 Casting of the twenty-first century - technology, machines and equipment for foundry, 29–31 May 2008 (pp.93-98) Nowa Sól, Poland: PPP Technical.
- [3] Izdebska-Szanda I. (2009), *Moulding sand with silicate binder characterized by beneficial technological and ecological properties*, Unpublished doctoral dissertation, Faculty of Mechanical Engineering and Management, Poznań University of Technology, Poznań.
- [4] Jelinek P., Skuta R. (2003) Modified sodium silicates – a new alternative for inorganic foundry binders. *Materials Engineering*, 10 (3) 283 (in Czech).
- [5] Vasková I., Bobok L. (2002) Some knowledge of the water glass modification by the phosphate compounds. *Acta Metallurgica Slovaca*. 8 (2), 161-167. (in Slovak).
- [6] Izdebska-Szanda I., Szanda M., Matuszewski S. (2011). Technological and ecological studies of moulding sands with new inorganic binders for casting of non-ferrous metal alloys, *Archives of foundry Engineering*. 11 (1), 43-48.
- [7] Izdebska-Szanda I., Baliński A. (2011). *New generation of ecological silicate binders*, ELSEVIER, 2011 from Elsevier Ltd. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.146>. DOI: 10.1016.
- [8] The Act on waste of April 20, 2001 - Acts. U. No. 62, item. 628 (in Polish).
- [9] Collective work edited by Holtzer, M. J. Dańko, J. (2010). *Capabilities and limitations of the methods of waste foundry processes*. Cracow: Scientific Publisher AKAPIT, (in Polish).
- [10] Żmudzińska, M., Latała-Holtzer, M. (2006). Moulding sands an ecological evaluation in terms of the legal acts currently valid. *Casting – Science and Practice*. 8 (3-4), 54-58 (in Polish).
- [11] European Parliament and Council Directive 2006/12/WE of 05.04.2006 on waste.
- [12] National Waste Management Plan adopted as a regulation (Resolution No. 219 of the Council of Ministers of 29.10.2002 year – Polish Monitor of 2003, NR11, poz.159) (in Polish).
- [13] Regulation of the Minister of Environment of 27 September 2001 – Journal of Laws No. 112, item. 1206 (in Polish).
- [14] Regulation of the Minister of Environment of 13 May 2004 - Journal of Laws No.128, item. 1347 (in Polish).
- [15] Regulation of the Minister of Economy of 8 January 2013- Journal of Laws No. 0, item. 38 (in Polish).

# Ecological Evaluation of Moulding Sands with New Inorganic Binders

Increasing demands on environmental protection cause interest technologies ensuring the least possible harmful effect on the environment.

As a result of the research in the framework of structural project, was developed comprehensive technology manufacturing molds and cores, which covers all stages of the production cycle: from the introduction of a new, ecological binder to perform moulds and cores, through the process of knocking out, reclamation of used moulding and core sands, up to reuse of recovered, full value reclaimed sand as a grain warp to make fresh moulding sands and disposal of waste materials. Because recycling of waste materials is associated with investment costs, remains the problem of their possible, safe storage, eliminating the negative impact on the environment.

Therefore, this article presents the results of elution harmful substances into the environment from technological foundry waste based on modified inorganic binders: waste moulding sand and post-reclamation waste. Certain sizes of pollution indices size in mg/kg of dry waste compared with the limit values. This allowed for the ecological evaluation of tested waste in relation to the current norms.