

**OCZYSZCZANIE WYBRANYCH ODPADÓW ODLEWNICZYCH
METODĄ BIODEGRADACJI (BADANIA WSTĘPNE)**

**TREATMENT OF SELECTED FOUNDRY WASTE USING BIODEGRADABLE METHOD
(PRELIMINARY RESEARCH)**

Janusz Faber, Maria Żmudzińska, Katarzyna Perszewska

*Instytut Odlewnictwa, Laboratorium Ochrony Środowiska, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków
Foundry Research Institute, Environmental Protection Laboratory, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków*

E-mail: janusz.faber@iod.krakow.pl

Streszczenie

Artykuł przedstawia możliwości zastosowania biopreparatu Bio Activ PH do oczyszczania z substancji toksycznych (fenol, formaldehyd) wybranych rodzajów odpadowych mas formierskich i rdzeniowych w skali laboratoryjnej. Metoda ta nie była dotychczas stosowana do tego rodzaju odpadów. Badano możliwości biodegradacji zanieczyszczeń zawartych w odpadowych masach sporządzonych z piasków powlekanych żywicami fenolowymi. Zastosowanie gotowego biopreparatu do oczyszczania ze związków fenolu odcieków z mas odpadowych dało pozytywne wyniki, natomiast dodanie go bezpośrednio do odpadu nie przyniosło spodziewanych rezultatów.

Słowa kluczowe: biodegradacja, biopreparat, odpady, oczyszczanie, odlewnictwo, ochrona środowiska

Abstract

This paper presents the applicability of Bio Activ PH biopreparation in the treatment of toxic substances (phenol, formaldehyde) in selected types of waste mouldings and core laboratory scale. This method has not been used for this type of waste so far. The possibilities of biodegradation of pollutants in the waste mass made of phenolic-coated sand were explored. The application of the ready biopreparation for the removal of phenol compounds from the waste masses effluents gave positive results; however, its direct addition to the waste did not bring the expected results.

Keywords: biodegradation, biopreparation, waste, cleaning, moulding, environmental protection

Wstęp

W odlewniach metali, stosujących formy piaskowe, powstaje rocznie około 500 tys. Mg zmieszanych odpadów stałych, w skład których – oprócz zużytych mas formierskich – wchodzi również pozostałości mas rdzeniowych, pyłów z oczyszczania odlewów, jak też inne odpady produkcyjne, np. z odpylania gazów odlotowych. Część tych odpadów (około 10%), szczególnie pochodzących z mas rdzeniowych, zawiera pozostałości toksycznych substancji organicznych (spoiw) i zalicza się do odpadów niebezpiecznych, szczególnie zagrażających środowisku.

Odpadowe masy formierskie i rdzeniowe są w praktyce mieszane ze sobą, przez co na place magazynowe i składowiska trafiają odpady o różnym stopniu toksyczności, co może prowadzić do skażenia środowiska lokalnego, a szczególnie wód grunto-

Introduction

In foundries using sand moulds, approximately 500 thousand Mg of mixed solid waste are made per year, containing – in addition to the used moulding sands – also residues from core compounds, dusts from casting treatment, as well as other production waste, such as from flue gas dust removal. Some of this waste (approximately 10%), especially from core compounds, contains toxic organic residues (binders) and belongs to hazardous waste, particularly endangering the environment.

Waste moulding and core compounds are in practice mixed with each other, and hence waste with varying degrees of toxicity goes to storage places and landfills, which can lead to the contamination of the local environment, and in particular groundwater, with organic toxic substances leaching from waste.

wych, organicznymi substancjami toksycznymi wymywanymi z odpadów.

Unieszkodliwienie masowych odpadów niebezpiecznych jest z reguły procesem kosztownym, dlatego jest stosowane na niewielką skalę. Rozwiązaniem problemu może być zastosowanie do ich oczyszczania mikroorganizmów, które rozkładają złożone substancje niebezpieczne do nieszkodliwych związków prostych.

Rozkład substancji organicznej przez drobnoustroje jest częścią naturalnego cyklu obiegu węgla w przyrodzie i opiera się na zdolności niektórych mikroorganizmów do wykorzystania substancji szkodliwych jako źródła węgla i energii dla własnego wzrostu.

Dla potrzeb celowej biodegradacji toksycznych związków organicznych można wykorzystać różne gatunki drobnoustrojów, takich jak: bakterie heterotroficzne, bakterie aerobowe, grzyby, fototrofy, bakterie oligotroficzne i inne.

W procesie biodegradacji wyizolowane selektywnie mikroorganizmy mają za zadanie przeprowadzić dezintegrację wybranych związków szkodliwych lub niebezpiecznych. Proces ten zależy od wielu różnych czynników, m.in.:

- chemicznych (składu chemicznego, rodzaju zanieczyszczenia, odczynu (pH), pierwiastków biogennych, stężenia roztworu pożywki),
- mikrobiologicznych (aktywności biologicznej mikroorganizmów),
- fizycznych (temperatury otoczenia, rozpuszczalności w wodzie).

Warto zwrócić uwagę, że rozkład biologiczny substancji zachodzi praktycznie zawsze, jednak szybkość tego procesu w warunkach naturalnych jest niska, dlatego odpowiednie przygotowanie odpadów poprzedzające zastosowanie metody biodegradacji może go kilkukrotnie przyspieszyć, przede wszystkim poprzez stosowanie procesów aerobowych, czyli z dostępem do tlenu.

Biodegradacja odpadów masowych może być prowadzona albo poprzez dodanie do nich odpowiednich ilości biopreparatów wraz z pożywką oraz zapewnieniu warunków odpowiednich do rozwoju mikroorganizmów (napowietrzenie, wilgotność, temperatura), albo poprzez dodanie ich do odcieków wypływających ze składowiska.

W zależności od składu i ilości substancji toksycznych zawartych w odpadach należy dobrać odpowiedni rodzaj mikroorganizmów, które będą powodowały ich rozkład, a przez to oczyszczanie odpadów.

W odlewnictwie do produkcji mas formierskich i rdzeniowych, z których wykonywane są formy stosuje się różnego rodzaju spoiwa organiczne, których obecność w odpadach powstałych z tych mas może stanowić zagrożenie dla lokalnego środowiska.

Jednym z powszechnie używanych materiałów formierskich są piaski powleczone żywicą fenolową, które są stosowane do wykonywania na gorąco rdzeni

The neutralisation of mass hazardous waste is, as a rule, an expensive process. Therefore, it is applied on a small scale. The solution to the problem may lie in their treatment with the help of micro-organisms which decompose complex hazardous substances to straight harmless compounds.

The decomposition of organic matter with the help of microorganisms is the part of the natural carbon cycle in the environment and is based on the ability of some microorganisms to use harmful substances as a source of carbon and energy for their own growth.

Different micro-organism species can be used for the purposeful biodegradation of toxic organic compounds, such as heterotrophic bacteria, aerobic bacteria, fungi, phototrophs, oligotrophic bacteria and others.

In the biodegradation process, selectively isolated micro-organisms are to perform the disintegration of selected harmful and hazardous compounds. This process depends on a number of factors, including:

- chemical (chemical composition, type of contamination, reaction (pH), biogenic elements, concentrations of nutrient solution),
- microbiological (biological activity of micro-organisms),
- physical (ambient temperature, solubility in water).

It is interesting to note that the substances are biodegraded almost always; however, the rate of the process under natural conditions is low, so the appropriate preparation of waste before applying biodegradation methods can speed it up a few times, primarily through the use of aerobic processes, i.e. with access to oxygen.

Waste mass biodegradation may be carried out either by adding to it suitable quantities of biopreparations with culture and providing appropriate conditions for the growth of micro-organisms (aeration, humidity, temperature), or by adding them to effluents arising from landfill sites.

Depending on the composition and quantity of the toxic substances contained in the waste, it is necessary to select the appropriate type of micro-organisms which will cause their decomposition, and thus purification of waste.

In foundry engineering, for the production of moulding and core sands that are used in the production of forms, various organic binder types are applied, whose presence in the waste arising from these masses can be a threat to the local environment.

One of the commonly used moulding materials are phenolic resin coated sands. They are used to make the hot cores and shell moulds, and in particular for the production of:

- crank shafts (shell moulds),
- steel castings, fittings (shell mould and cores),
- tubes (shell cores),
- hydraulic gearboxes (solid cores),

i form skorupowych, a w szczególności do produkcji:

- wałów korbowych (formy skorupowe),
- odlewów stalowych, armatury (formy i rdzenie skorupowe),
- rur (rdzenie skorupowe),
- skrzyń hydraulicznych (rdzenie pełne),
- odlewów motoryzacyjnych (głowic),

oraz do produkcji rdzeni wewnątrz pustych.

Z uwagi na powszechne wykorzystywanie mas formierskich i rdzeniowych zawierających spoiwa fenolowe, powstające odpady zawierają różne ilości tych toksycznych dla środowiska związków.

Fenole według wykazu substancji niebezpiecznych są substancjami toksycznymi oraz żrącymi. Wchłanianie ich przez organizm może odbywać się następująco: przez drogi oddechowe, skórę lub z przewodu pokarmowego.

Stężenia oraz dawki śmiertelne i toksyczne to:

- LD50 (szczur, doustnie) – 384 mg/kg,
- LC50 (szczur, inhalacja) – 316 mg/m³,
- LD50 (królik, skóra) – 850 mg/kg.

Związki te, występujące powszechnie w odpadach odlewniczych, są możliwe do usunięcia na drodze biodegradacji przy użyciu odpowiednich biopreparatów. W tym celu najczęściej wykorzystywane są mikroorganizmy, dla których fenole stanowią źródło energii i węgla, takie jak eubakterie m.in. z rodzajów *Pseudomonas* i *Bacillus* [1] oraz niektóre grzyby [2] i cyjanobakterie.

Oprócz fenoli biodegradacji mogą ulegać również inne toksyczne związki organiczne zawarte w zużytych spoiwach i masach odpadowych (np. furany, formaldehyd itd.), w tym celu należy jednak dobierać do ich rozkładu odpowiednie mikroorganizmy [3] i biopreparaty.

Material przeznaczony do badań

Do oczyszczania odpadów metodą biodegradacji zanieczyszczeń wytypowano odpady z mas formierskich i rdzeniowych sporządzanych z piasków powlekanych żywicami niskofenolowymi o zawartości wolnego fenolu około 0,5%.

Były to próbki odpadowych mas utwardzonych w temperaturze 220°C, a także mas przepalonych w temperaturze 725°C podczas odlewania wyrobów ze stopu aluminium.

Odpadowe utwardzone masy formierskie pochodzące z nieudanych form i rdzeni w warunkach produkcyjnych stanowią jedynie niewielki udział ogólnej masy odpadów, są jednak potencjalnie bardziej toksyczne niż odpady z mas przepalonych.

W badaniach nad możliwością oczyszczenia odpadów odlewniczych zastosowano dostępny w handlu preparat *Bio Activ PH*, gotowy środek stosowany do oczyszczania wód, ścieków oraz zanieczyszczonych ziem metodą biodegradacji.

– automotive castings (heads) and for the production of hollow cores.

Due to the extensive use of moulding and core sands containing phenolic fillers, the resulting waste contains various quantities of these environmentally toxic compounds.

According to the list of hazardous substances, phenols are toxic and corrosive substances. Their absorption by the body can be performed through the respiratory tract, skin or from the digestive tract.

Concentrations and lethal and toxic doses are as follows:

- LD50 (rat, oral) – 384 mg/kg,
- LC50 (rat, inhalation) – 316 mg/m³,
- LD50 (rabbit, skin) – 850 mg/kg.

These compounds occurring widely in foundry waste are possible to remove by biodegradation using appropriate biopreparations. To this end, microorganisms are most frequently used for which phenols are a source of energy and coal, such as eubacteria, among others of *Pseudomonas* and *Bacillus* type [1], and some fungi [2] and cyanobacteria.

In addition to phenols, biodegradation may also concern other toxic organic compounds contained in the worn out binders and waste masses (e.g. furans, formaldehyde, etc.). For this purpose, we have to choose the appropriate micro-organisms and biopreparations to decompose them [3].

Test material

For the treatment of waste by the biodegradation of pollution method, waste from moulding and core sands made of low phenol resin coated sands with free phenol content of approximately 0.5% was selected.

These were the samples of waste masses cured at a temperature of 220°C, as well as masses burned at a temperature of 725°C during the casting of aluminium alloy products.

Hardened waste moulding sands originating from those failed forms and cores in the production conditions constitute only a small proportion of the total waste mass, but are potentially more toxic than waste from burnt-through masses.

The commercially available preparation *Bio Activ PH* was used in the research on the possibility of the treatment of foundry waste – finished preparation used for the treatment of water, sewage and contaminated land with the help of the biodegradability method.

This preparation contains selected target-based organisms, related to mineral carriers, degrading certain chemical compounds (phenols, benzene, formalin, chloroethane). This product is a mixture of microorganisms and nutrients that are harmless to health and that have been placed in porous mineral carriers. It can be added to both solid and liquid waste,

Środek zawiera wyselekcjonowane organizmy o ukierunkowanym działaniu, związane na nośnikach mineralnych, degradujące określone związki chemiczne (fenole, benzen, formalinę, chloroetan). Produkt ten jest mieszanką nieszkodliwych dla zdrowia mikroorganizmów i odżywek, które zostały umieszczone w porowatych nośnikach mineralnych. Może być dodawany zarówno do stałych, jak i płynnych odpadów, oczyszczając je na drodze biologicznej z substancji toksycznych lub niebezpiecznych dla zdrowia i środowiska.

Preparat umożliwia znaczną redukcję ChZT, wzbogaca naturalną, niespecyficzną florę bakteryjną, która występuje w ściekach lub odpadach w bakterie o ukierunkowanej aktywności biologicznej, umożliwiające rozkład biologiczny wyżej wymienionych związków chemicznych.

Metoda badań

W celu oznaczenia zawartości zanieczyszczeń w odpadach mas odlewniczych zastosowano metodę wymywania składników rozpuszczalnych. Proces przeprowadzono trójstopniowo, a w uzyskanych wyciągach wodnych oznaczano chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) oraz indeks fenolowy. Wskaźniki te służą do oznaczania jakości wody i ścieków. Badania przeprowadzono zgodnie z normami: wycofaną PN-C-04578-3:1974 [4], ale obejmującą szerszy zakres oznaczalności ChZT od aktualnie obowiązującej oraz PN-ISO 6439:1994 [5].

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT) jest to umowny, laboratoryjnie oznaczany wskaźnik jakości wody. Określa ilość tlenu (w mg) pobraną z utleniacza chemicznego (dichromianu(VII) lub manganianu(VII) potasu) potrzebną do utlenienia związków znajdujących się w 1 dm³ wody. Podczas badania utlenianiu mogą ulegać zarówno związki organiczne, jak i nieorganiczne.

Indeks fenolowy jest to liczba określająca stężenie różnych związków fenolowych w wodzie wyrażona w miligramach na litr.

Badania wymywalności przygotowanych próbek odpadów mas odlewniczych przeprowadzono w następujący sposób: naważkę przygotowanej próby zalano wodą destylowaną w stosunku 1:10 (suchej masy odpadu do masy wody) w kolbach szklanych. Po upływie 1 h kolby szczelnie zamknięto i wytrząsano w wytrząsarce laboratoryjnej przez 4 h. Następnie próbki pozostawiono na 16 h w warunkach statycznych, chroniąc przed światłem. Po tym czasie zawartość kolb wytrząsano przez kolejne 4 h i pozostawiono na 2 h w celu sedimentacji. Po tym czasie ciecz zdekantowano, a pozostałość przesączono. Uzyskany wyciąg wodny po zmierzeniu objętości przeznaczono do analiz fizykochemicznych. Pozostały osad jeszcze 2-krotnie zadawano taką samą ilością wody jak poprzednio i powtarzano wyżej opisane czynności.

purifying them of toxic substances or substances hazardous to health and the environment with the help of biological methods.

The preparation allows for a significant reduction in COD value, enriches the natural, non-specific bacterial flora that is present in liquid waste or other waste, with bacteria having targeted biological activity allowing for the biodegradation of chemical compounds mentioned above.

Test method

In order to determine the amount of pollutants in the waste foundry masses, a method of leaching the soluble components was used. The process was carried out in three stages, and chemical oxygen demand (COD) as well as phenolic index were obtained in water extracts. These indicators are used to determine water and waste water quality. Research has been carried out in accordance with the following standards: withdrawn PN-C-04578-3:1974 [4], but covering a wider range of the determination of COD than the standard currently in force and PN-ISO 6439:1994 [5].

Chemical oxygen demand (COD) is a conventional, laboratory-determined water quality indicator. It specifies the amount of oxygen (in mg) taken from a chemical oxidant (dichromate(VII) or potassium manganate (VII)) needed for oxidation of compounds in 1 dm³ of water. During the research, both organic and non-organic compounds may be subjected to oxidation.

The phenol index is a number indicating the concentration of phenol compounds in water expressed in milligrams per litre.

Leaching tests of the prepared samples of foundry waste masses were carried out in the following way: weight of the prepared sample was poured with distilled water at a ratio of 1:10 (dry waste mass to water mass) in glass flasks. After one hour, glass flasks were tightly closed and shaken on the laboratory shaker for 4 hours. Then samples were left for 16 hours in static conditions, protected from light. After this time, the contents of the glass flasks were shaken for successive 4 hours and left for 2 hours in order to sediment. After this time, the liquid was decanted and the residue filtered. The extract obtained after measuring the volume of water was allocated to physical and chemical analyses. Residual settlements were still twice poured over by the same amount of water as before and the above described steps were repeated.

Chemical oxygen demand was determined with the help of the dichromate method, determining the quantity of potassium dichromate(VII) based on the oxygen consumed for the oxidation of organic compounds, and some inorganic matter present in the tested extract.

Chemiczne zapotrzebowanie tlenu metodą dichromianową określono, oznaczając ilość dichromianu(VII) potasu 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.

Dodatek biopreparatu *Bio Activ PH* do odcieków (lub bezpośrednio do odpadów) określił producent w zależności od wartości ChZT. Posiłkując się jego wskazówkami, ustalono, że oczekiwany rezultat redukcji przyniesie dodanie preparatu w ilości 100 mg/dm³ odcieku, w którym oznaczano uprzednio wskaźniki zanieczyszczeń.

Czas działania mikroorganizmów w warunkach otoczenia (temperatura około 20°C) ustalono na 14 dni, w przypadku dodania ich do odcieków oraz 30 dni po domieszanu ich bezpośrednio do wilgotnych odpadów.

Po tym czasie próbki mas poddano badaniom wymywalności (trójstopniowe wymywanie zgodnie z metodyką opisaną powyżej). W otrzymanych eluatach oznaczono: odczyn pH, ChZT oraz indeks fenolowy.

Omówienie wyników badań

W celach porównawczych wykonano wstępne oznaczenia wymienionych wskaźników w eluatach uzyskanych podczas wymywania samych odpadów, bez dodatku biopreparatu (tab. 1).

W serii I eluat potraktowano jako odciek, do którego dodano bezpośrednio biopreparat w ilości określonej na podstawie wyników próby wstępnej, a w serii II ustaloną ilość biopreparatu wymieszano z wilgotnymi masami odpadowymi.

Uzyskane wyniki wartości wskaźników zanieczyszczeń zestawiono odpowiednio w tabelach 2 i 3.

Wyniki odniesiono do najwyższych dopuszczalnych wartości wskaźników zanieczyszczeń w ściekach zawartych w rozporządzeniu Ministra Środowiska w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego (Dz.U.2006.137.984).

Z powyższego zestawienia wynika, że w przedmiotowym przypadku odcieki charakteryzowały się niskimi wartościami ChZT i indeksu fenolowego i z tego punktu widzenia nie wymagały oczyszczenia, niemniej jednak dodatek biopreparatu bezpośrednio do odcieku spowodował dalsze obniżenie wskaźników, czyli zawarte w nim mikroorganizmy spełniły swoje zadanie. Zmieszanie biopreparatu w testowanej dawce nie spowodowało obniżenia wartości ChZT w stosunku do próbki odniesienia, jednak znacznemu obniżeniu uległ indeks fenolowy, na co jednakże może mieć wpływ zarówno działanie biopreparatu, jak

Phenol index determined by the spectrophotometric method with 4-aminoantipyrine after distillation and extraction with chloroform.

Bio Activ PH biopreparation additive for effluents (or directly to waste) was specified by the manufacturer according to the COD value. With the help of its indicators, there was found that the expected result of the reduction would result in adding the preparation in the amount of 100 mg/dm³ of effluent in which the indicators of pollution were previously determined.

Time of action of microorganisms in environmental conditions (temperature about 20°C) was set at 14 days if added to the effluents and 30 days after mixing them directly to the wet waste.

After this time, the mass sample was subjected to leaching tests (three-step leaching in accordance with the above mentioned methodology). In the obtained effluents, pH reaction, COD and phenol index were determined.

Discussion of findings

For comparative purposes, the initial determination of the listed indicators was made in the eluates obtained during the leaching of the waste, without the addition of biopreparation (Table 1).

In the series I, the eluate was treated as leaching, to which the biopreparation was directly added in the quantities specified on the basis of the results of the initial test, and in the series II the fixed quantity of the biopreparation was mixed with the wet waste mass.

The results of indicators of pollution are respectively listed in the tables 2 and 3.

The results were referred to the maximum permitted values of pollution limit indicators in waste water contained in the Regulation of the Minister of the Environment on the conditions to be met to discharge sewage into the water or soil, and on substances particularly harmful to the aquatic environment (Journal of Laws 2006.137.984).

The above table shows that in the present case eluates were characterised by low COD values and phenol index and from this point of view they did not require cleaning. However, the addition of biopreparation directly to the eluate has caused further reduction of indicators, which means that micro-organisms contained in it have fulfilled their task. Mixing of the biopreparation in the test dose did not result in the reduction of COD value in relation to the reference sample, yet phenol index was considerably reduced. This, however, could have been affected both by the activity of the biopreparation and the time factor since, apart from the decomposition caused by the biofactors, the phenol compounds are also subjected to the intrinsic destruction over time.

i również także czynnik czasu, ponieważ związki fenolu oprócz rozkładu powodowanego przez biocynniki ulegają z czasem również samoistnej destrukcji.

Tabela 1. Wskaźniki zanieczyszczeń oznaczone w eluatach bez dodatku biopreparatu
Table 1. Indicators of pollution determined in the elutes without biopreparation addition

Piasek powlekany (odpad) utwardzony w temperaturze 220°C Coated sand (waste) hardened at a temperature of 220°C							
Oznaczany wskaźnik Determined index	Stopień wymywania, mg/dm ³ Leaching rate, mg/dm ³			Stopień wymywania, mg/kg Leaching rate, mg/kg			Σ mg/kg
	I	II	III	I	II	III	
pH	5,05	5,50	5,55	5,05	5,50	5,55	-
ChZT _{Cr} COD _{Cr}	35,3	24,0	19,0	341,7	238,8	189,1	769,6
Indeks fenolowy Phenol Index	0,041	0,006	0,003	0,397	0,06	0,03	0,487
Piasek powlekany (odpad) wypalony w temperaturze 725°C Coated sand (waste) burned at a temperature of 725°C							
	I	II	III	I	II	III	Σ mg/kg
pH	5,50	5,00	5,05	5,50	5,00	5,05	-
ChZT _{Cr} COD _{Cr}	27,8	21,5	14,0	268,3	212,8	138,6	619,7
Indeks fenolowy Phenol Index	0,007	0,009	0,006	0,068	0,089	0,059	0,216

Tabela 2. Wskaźniki zanieczyszczeń oznaczone w odcieku z dodatkiem biopreparatu do odcieku (czas działania 14 dni) – seria I

Table 2. Pollution indicators determined in the eluate with the addition of biopreparation to the eluate (time of action – 14 days) – the series I

Odpad masy utwardzonej w temperaturze 220°C – odciek + biopreparat Hardened mass waste at a temperature of 220°C – eluate + biopreparation							
Oznaczany wskaźnik Determined index	Stopień wymywania, mg/dm ³ Leaching rate, mg/dm ³			Stopień wymywania, mg/kg Leaching rate, mg/kg			Σ mg/kg
	I	II	III	I	II	III	
ChZT _{Cr} COD _{Cr}	11,2	7,4	5,0	108,4	73,6	49,8	231,8
Indeks fenolowy Phenol Index	0,017	0,003	0,000	0,164	0,030	0,000	0,194
Odpad masy wypalanej w temperaturze 725°C – odciek + biopreparat Burned mass waste at a temperature 725°C – eluate + biopreparation							
	I	II	III	I	II	III	Σ mg/kg
ChZT _{Cr} COD _{Cr}	18,6	13,6	8,7	179,5	134,6	86,1	400,2
Indeks fenolowy Phenol Index	0,004	0,005	0,003	0,039	0,049	0,030	0,118

Tabela 3. Wskaźniki zanieczyszczeń oznaczone w eluatach po dodaniu biopreparatu do mas formierskich (czas działania 30 dni) – seria II

Table 3. Pollution indicators determined in the eluates after the addition of biopreparation to moulding sands (time of action – 30 days) – series II

Odpad masy utwardzonej w temperaturze 220°C + biopreparat Hardened mass waste at a temperature of 220°C + biopreparation							
Oznaczany wskaźnik Determined index	Stopień wymywania, mg/dm ³ Leaching rate, mg/dm ³			Stopień wymywania, mg/kg Leaching rate, mg/kg			Σ mg/kg
	I	II	III	I	II	III	
ChZT _{Cr} COD _{Cr}	34,2	21,9	19,4	328,3	211,3	194,0	733,6
Indeks fenolowy Phenolic Index	0,004	0,002	0,000	0,038	0,019	0,000	0,057
Odpad masy wypalanej w temperaturze 725°C + biopreparat Burned mass waste at a temperature of 725°C + biopreparation							
	I	II	III	I	II	III	Σ mg/kg
ChZT _{Cr} COD _{Cr}	26,8	20,7	15,7	249,2	200,8	157,0	607,0
Indeks fenolowy Phenolic Index	(poniżej oznaczalności metody / below determination method) < 0,002 mg/dm ³						-

Tabela 4. Porównanie wyników z wartościami dopuszczalnymi

Table 4. Comparison of results with limit values

Oznaczany wskaźnik Determined Index	Odpad/Waste		Odciek + biopreparat Eluate + biopreparation		Odpad + biopreparat Eluate + biopreparation		Najwyższa dopuszczalna wartość (Dz.U.2006.137.984) Highest permissible value (Journal of Laws 2006.137.984)
	220°C	725°C	220°C	725°C	220°C	725°C	
pH	5,1–5,5	5,0–5,5	5,2–5,9	5,1–5,8	5–5,7	5,5–5,8	6,5–9,0
ChZT _{Crk} COD _{Crp} mg O ₂ /dm ³	35,3	27,8	11,2	18,6	34,2	26,8	125
Indeks fenolowy Phenol Index, mg /dm ³	0,041	0,009	0,017	0,004	0,004	p.o.	0,1

Podsumowanie i wnioski

W eluatach uzyskanych z badanych odpadów odlewniczych wartości wskaźników zanieczyszczeń były niższe od określonych w przepisach wartości dopuszczalnych zawartych w ściekach.

Zastosowany w badaniach wytypowany biopreparat *Bio Activ PH* umożliwia redukcję ChZT oraz wzbogaca naturalną florę bakteryjną występującą

Summary and conclusions

In the elutes obtained from tested foundry waste, the pollution indicator values were lower than those stipulated in the regulations on limit values for waste water.

The *Bio Activ PH* biopreparation used in the tests enables the reduction of COD and enriches the natural bacterial flora present in waste or waste

w odpadach lub ściekach o bakterie o ukierunkowanej aktywności biologicznej, które umożliwiają biologiczny rozkład ww. związków chemicznych.

Z przeprowadzonych w skali laboratoryjnej badań nad możliwością zastosowania metody biodegradacji do oczyszczania odpadów odlewniczych ze szkodliwych i niebezpiecznych związków chemicznych wynika, że w przypadku badanych mas odpadowych może przynosić ona zadowalające rezultaty. Jest szczególnie efektywna w przypadku redukcji związków fenoli w odciekach.

Dodanie biopreparatu bezpośrednio do eluatów spowodowało (w przeliczeniu w mg/kg odpadu):

- dla odpadowego piasku powlekanego utwardzonego: 3,3-krotne zmniejszenie wartości ChZT oraz 2,5-krotne zmniejszenie indeksu fenolowego;
- dla odpadowego piasku powlekanego przepalonego: 1,5-krotne zmniejszenie wartości ChZT oraz 1,8-krotne zmniejszenie indeksu fenolowego.

Nawilżenie odpadowych mas wodnymi roztworami biopreparatu i pozostawienie ich na okres miesiąca nie wpłynęło na zmianę wartości wskaźnika chemicznego zapotrzebowania tlenu w przypadku obu badanych mas. Nastąpiło jednak bardzo wyraźne zmniejszenie ilości wymywanych fenoli z piasku powlekanego utwardzonego oraz ich całkowita redukcja w przypadku piasku powlekanego przepalonego.

Brak wpływu biopreparatu dodanego bezpośrednio do odpadu na obniżenie wartości wskaźnika ChZT wskazuje na aktywność biopreparatu przede wszystkim w roztworze wodnym.

Ponieważ związki fenolowe z biegiem czasu ulatniają się, można przyjąć, że w procesie oczyszczania odpadowych mas odlewniczych metodą biodegradacji, oprócz działania mikroorganizmów wpływ na końcowy wynik może mieć także dodatkowo czynnik czasu, co jednak wymaga odrębnych badań.

Podziękowania

Prace badawcze zrealizowano w ramach projektu statutowego finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (zlec. 2002/00).

Literatura/References

1. Nowak J. (2008). Budowa i ekspresja operonów katabolicznych degradacji fenolu u bakterii. *Postępy Mikrobiologii*, 47(2), 119–126.
2. Guesse A.C., Miller P.D., Volk T.J. (2006). White-Rot Fungi Demonstrate First Biodegradation of Phenolic Resin. *Environmental Science & Technology*, 40(13), 4196–4199.
3. Fečko P., Pertile E., Lyčková B., Vojtkova H., Janáková I., Tora M. (2010). Biodegradacja odpadów niebezpiecznych. *Inżynieria Mineralna*, 11(1–2), 41–48.
4. PN-C-04578-3:1974 Woda i ścieki – Badania zapotrzebowania tlenu i zawartości węgla organicznego – Oznaczanie chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT) metodą dwuchromianową.
5. PN-ISO 6439:1994 Jakość wody – Oznaczanie indeksu fenolowego – Metody spektrometryczne z 4-aminoantypiryną po destylacji.

water with targeted biological activity bacteria, which allow for biological decomposition of above mentioned chemical compounds.

From the tests on the application of the biodegradation method in the waste purification of harmful and hazardous chemical compounds carried out in the laboratory scale, it appears that in the case of tested waste masses it can bring satisfactory results. It is particularly effective in the case of the reduction of phenol compounds in eluates.

The addition of biopreparation directly to the eluates caused (in mg/kg of waste):

- for hardened coated waste sand: 3.3-fold reduction in the COD value and 2.5-fold reduction in phenol index;
- for burnt hardened coated waste sand: 1.5-fold reduction in the COD value and 1.8-fold reduction in the phenol index.

The hydration of waste masses with water biopreparation solutions and leaving them for one month did not affect the change in the value of chemical oxygen demand index in the case of both tested masses. There is, however, a very clear reduction of eluted phenols from hardened coated sand and their total reduction in the case of burnt-through coated sand.

The lack of impact of the biopreparation added directly to waste on the reduction in the value of the COD index indicates the biopreparation activity primarily in the water solution.

Since the phenol compounds volatilize over time, it can be assumed that in the process of waste foundry mass treatment with the biodegradation method, in addition to the activity of micro-organisms, the impact on the final result may also additionally have a time factor, which, however, requires separate research.

Acknowledgments

Research activities have been implemented in the framework of the statutory project funded by the Ministry of Science and Higher Education (Contract no. 2002/00).