



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
im. Stanisława Staszica w Krakowie  
WYDZIAŁ ODLEWNICTWA  
Katedra Inżynierii Procesów Odlewniczych  
Pracownia Ochrony Środowiska



**Mgr inż. ARTUR BOBROWSKI**

*Rozprawa doktorska pt.:*

**„CHARAKTERYSTYKA PYŁÓW Z SUCHEGO ODPYLANIA  
STACJI PRZEROBU MAS Z BENTONITEM W ASPEKCIE  
ICH UŻYTKOWEGO WYKORZYSTANIA”**

*Promotor pracy*

***Prof. dr hab. Mariusz Holtzer***

*Kraków, 2009*

*Serdeczne podziękowania dla  
Pana Profesora Mariusza Holtzera  
za życzliwą pomoc, cenne rady  
i liczne wskazówki merytoryczne udzielone  
w trakcie realizacji niniejszej pracy.*

*Pragnę również podziękować pracownikom  
Wydziału Odlewnictwa AGH  
za wsparcie i poświęcony czas.*

## SPIS TREŚCI

<b>Wprowadzenie</b>	5
<b>1. Masy formierskie z bentonitem, charakterystyka składników</b>	7
1.1. Masy formierskie z bentonitem	7
1.2. Osnowa ziarnowa (piasek kwarcowy)	11
1.3. Bentonit	12
1.4. Zmiany zachodzące w bentonicie pod wpływem wysokiej temperatury	20
1.5. Materiały zawierające węgiel i nośniki węgla błyszczącego, kryteria oceny	23
<b>2. Charakterystyka procesu produkcyjnego odlewni oraz stacji przerobu mas (SPM)</b>	31
2.1. Opis procesu produkcyjnego w odlewni	31
2.2. Opis stacji przygotowania mas formierskich (SPM) z systemem suchego odpylania	32
2.3. Wymagania stawiane materiałom wyjściowym i masie formierskiej w odlewni	35
<b>TEZY I CELE PRACY</b>	37
<b>ZAKRES PRACY</b>	38
<b>3. Charakterystyka chemiczna i granulometryczna pyłów i mas formierskich</b>	40
3.1. Określenie ilości i składu odciąganych pyłów ze stacji przerobu mas z bentonitem	40
3.2. Charakterystyka chemiczna pyłów	42
3.3. Badania chemiczne mas formierskich, z których pochodziły poszczególne pyły	44
3.4. Analiza składu granulometrycznego pyłów	45
3.5. Analiza składu granulometrycznego mas formierskich	47
<b>4. Badania fizykochemiczne z zastosowaniem nowoczesnych metod badawczych</b>	50
4.1. Spektroskopia w podczerwieni (FTIR)	50
4.1.1. Badania strukturalne montmorillonitu K10 i KSF	50
4.1.2. Badania strukturalne wybranych mieszanek bentonitowo - węglowych	53
4.1.3. Badania strukturalne pyłów z suchego odpylania stacji przerobu mas z bentonitem	59
4.1.4. Badania strukturalne mas formierskich	63
4.1.5. Badania zmian zachodzących w montmorillonicie, bentonicie i masach formierskich z bentonitem w wysokiej temperaturze	65
4.2. Badania termogravimetryczne (TGA/DTG/SDTA)	76
4.3. Dyfrakcyjna analiza rentgenowska	78
4.4. Badania powierzchniowe z zastosowaniem mikroskopu skaningowego	82
<b>5. Opracowanie sposobów zagospodarowania pyłów z odpylania stacji przerobu mas z bentonitem</b>	92
5.1. Wprowadzenie pyłów do masy formierskiej	93
5.1.1. Obliczenia ilości dodatku pyłów do masy formierskiej	93
5.1.2. Analiza chemiczna wybranych odświeżonych mas formierskich	95
5.1.3. Badania właściwości mas ze świeżych składników i mas z dodatkiem pyłów	96
5.1.4. Badania właściwości technologicznych i wytrzymałościowych masy używanej z dodatkiem pyłów	101
5.2. Wykonanie odlewów próbnych w masach z dodatkiem pyłu	110
5.2.1. Próby półprzemysłowe	110

---

5.2.2. Wykonanie odlewów testowych w masach z dodatkiem pyłów na linii produkcyjnej	117
5.3. Sporządzanie mieszanek bentonitu z pyłami	118
5.4. Określenie możliwości granulowania pyłu z odpylania stacji przerobu mas z bentonitem	119
<b>6. Badania wpływu dodatku pyłów do mas formierskich na środowisko</b>	123
6.1. Badania wydzielania się gazów (EGA)	124
6.1.1. Analiza wydzielania się gazów z mieszanki Kormix 75	125
6.1.2. Analiza wydzielania się gazów z pyłu P2	131
6.2. Badanie gazotwórczości mas z dodatkiem pyłów po zalaniu ciekłym metalem	137
6.3. Badanie wymywalności masy formierskiej z dodatkiem pyłu	142
<b>WNIOSKI</b>	146
<b>Literatura</b>	148
<b>Spis rysunków</b>	157
<b>Spis tabel</b>	160

## **Wprowadzenie**

Wzrastająca świadomość ekologiczna, jak również wymagania stawiane zakładom przemysłowym, w tym odlewniom, odnośnie do ochrony środowiska zmusza je do poszukiwania nowych technologii lub doskonalenia istniejących, które z jednej strony zapewnią zachowanie odpowiednich parametrów technologicznych, z drugiej – zmniejszą uciążliwość dla środowiska. Nie bez znaczenia jest również strona ekonomiczna procesu produkcyjnego. Stale rosnące ceny surowców oraz koszty składowania odpadów zmuszają zakłady do poszukiwania sposobów ograniczenia zużycia materiałów oraz efektywnego wykorzystania powstających odpadów (produktów ubocznych).

Wg danych Światowej Organizacji Odlewników (WFO) przy produkcji 1 tony dobrych odlewów powstaje średnio 1 tona odpadów, które muszą być poddane recyklingowi lub składowane na odpowiednich składowiskach [1].

Poza użytą masą formierską, rdzeniową, żuzłem, wyłożeniem ogniotrwałym pieców i kadzi, wzrasta ilość pyłów wychwyconych w urządzeniach odpylających piece do topienia, stacje przygotowania mas, formiernie i oczyszczalnie odlewów. Poddawane są one recyklingowi lub deponowane na składowiskach odpadów.

Odpady odlewnicze zawierają szereg składników, które można zawrócić do realizowanych w odlewni procesów technologicznych lub, po niewielkiej obróbce, w dużym stopniu wykorzystać w innych gałęziach przemysłu. Skład i właściwości odpadów może być różny w zależności od miejsca ich powstawania. Aby przeprowadzić proces recyklingu konieczna jest ich segregacja. Składowanie odpadów<sup>1</sup> może prowadzić do wymywania się z nich niebezpiecznych składników do gleby i wód powodując ich skażenie.

W produkcji odlewów największy udział spośród mas formierskich stanowią masy klasyczne z bentonitem. Podyktowane jest to względami ekonomicznymi i technologicznymi. Powstaje jednak problem zagospodarowania dużych ilości zużytej masy formierskiej oraz pyłów z systemów odpylania stacji przerobu tych mas.

Aby określić potencjalne zakresy możliwości zagospodarowania wyżej wymienionych pyłów konieczna jest ich pełna charakterystyka obejmująca skład

---

<sup>1</sup> Na składowiskach otwartych

chemiczny, właściwości fizykochemiczne, skład fazowy, lecz przede wszystkim wpływ ich dodatku na właściwości technologiczne, wytrzymałościowe i fizykochemiczne mas formierskich oraz wpływ na środowisko. Stosowane badania wykonano w szerokim zakresie z wykorzystaniem nowoczesnych metod badawczych.

W celu weryfikacji uzyskanych wyników laboratoryjnych przeprowadzono próby półprzemysłowe oraz próby przemysłowe stosowania masy formierskiej z dodatkiem pyłów na linii odlewniczej.

# **1. Masy formierskie z bentonitem, charakterystyka składników**

## **1.1. Masy formierskie z bentonitem**

W krajach wysoce uprzemysłowionych nadal około 65 do 80% odlewów ze stopów żelaza wytwarzanych jest w masach formierskich wiązanych bentonitem [2, 3].

Mierzalne zalety klasycznych mas formierskich to [2, 4]:

- wysoka wydajność produkcji: nowoczesne metody formowania zapewniają szybki proces wykonywania form i osiąganie wysokiej jakości odlewów,
- niskie koszty materiałów formierskich: woda, piasek kwarcowy, bentonit, pył węglowy lub inne nośniki węgla są stosunkowo tanimi surowcami,
- małe zużycie materiałów: tylko około 10 – 15% sumarycznej masy materiałów formierskiej ulega degeneracji, pozostałe 85 - 90% może być, po usunięciu resztek metalu i zbrylonego materiału, ponownie użyte, jako składnik masy odświeżonej,
- mała wrażliwość na zmiany parametrów w procesie produkcyjnym,
- mieszanka piasku kwarcowego i bentonitu wydziela relatywnie niewiele substancji szkodliwych. Jak stwierdza J.L. Lewandowski [5, 6], gdyby całkowicie wyeliminować dodatek pyłu węglowego do mas z bentonitem, stałyby się one najbardziej ekologicznymi masami w branży odlewniczej. Dlatego tak wiele uwagi poświęca się poszukiwaniom zamiennika pyłu węglowego,
- zużyta masa formierska z bentonitem jest łatwa do zagospodarowania i wykorzystania poza odlewnictwem.

Temperatura wlewanego do wnęki formy ciekłego stopu odlewniczego powoduje w masie formierskiej z bentonitem następujące zjawiska [3, 7]:

- dezaktywację bentonitu (montmorillonitu),
- rozkład i/lub przemiany dodatków i zanieczyszczeń,
- ubytek wody dodanej i zawartej w składnikach,
- przemiany polimorficzne (w przypadku osnowy kwarcowej),
- podwyższenie temperatury masy.

Oprócz wyżej wymienionych zjawisk występuje również [8, 9]:

- termiczne obciążanie przy zalewaniu i krzepnięciu, które prowadzi do wysuszenia masy, syntezy powstających produktów oraz tworzenia warstwy zoolityzowanej na ziarnach piasku,
- oddziaływanie mechaniczne występujące w procesie przygotowania masy w mieszarkach przy zagęszczeniu, które prowadzi do zmniejszenia wielkości ziaren, do zmiany kształtu ziaren i zwiększenia drobnoziarnistości,
- oddziaływanie chemiczne, przejawiające się w zmianach zawartości anionów – związane z zakwaszeniem i zasoleniem masy używanej .

Zjawiska te można rozpatrywać jako korzystne i niekorzystne. Najbardziej niekorzystnym zjawiskiem jest dezaktywacja bentonitu, która zmniejsza zdolność wiązania i przyczynia się do zwiększenia osypliwości masy. Rozkłady i/lub przemiany termiczne składników masy są zazwyczaj zjawiskami korzystnymi. Przykładem może być rozkład pyłu węglowego i tworzenie węgla błyszczącego. Natomiast niekorzystne jest tworzenie i wydzielanie BTEX i WWA. Do częściowo korzystnych zjawisk można zaliczyć rozkład zanieczyszczeń nieorganicznych zawartych głównie w osnowie masy – węglanów, które pod wpływem temperatury rozkładają się z wydzielaniem CO<sub>2</sub>. Ta część osnowy, która miała już kontakt z wysoką temperaturą nie będzie wydzielala CO<sub>2</sub> w następnych cyklach produkcyjnych, co można uznać za zjawisko pozytywne. Pozostają w niej jednak zasadowe tlenki, które z innymi tlenkami zawartymi w masie (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO), mogą tworzyć związki eutektyczne o stosunkowo niskiej temperaturze topnienia. Rozkład substancji organicznych w masie z bentonitem jest niekorzystny głównie przy pierwszym zalewaniu formy, w ponownie użytej masie to niekorzystne zjawisko występuje na znacznie mniejszą skalę. Można oczekiwać niewielkiej emisji z masy odświeżonej ze względu na dodatek świeżych substancji. Ulatniająca się para wodna zwiększa gazotwórczość masy, powoduje ponadto powstawanie strefy przewilżonej [3].

Przez oddziaływanie ciepła (obciążenie termiczne) ulega zwiększeniu gradient temperatury w formie, który zmienia się w zależności od czasu oddziaływania (zalewania i czasu krzepnięcia). Skutkiem tego oddziaływania jest wysuszenie masy, z czym jest związana część powstających nieodwracalnych produktów rozpadu składników formy szczególnie w okolicy odlewu (utrata zdolności wiążących bentonitu, skoksowanie i spoielenie nośnika węgla, pękanie ziaren piasku kwarcowego). Wysoka temperatura prowadzi również do powstawania warstwy zoolityzowanej na ziarnach piasku i do zbrylenia masy obiegowej [10].

Kolejnym skutkiem oddziaływania wysokiej temperatury jest parowanie, destrukcja wody i innych nietrwałych części składników masy oraz kondensacja w zimnej strefie formy – powstaje tak zwana strefa kondensacji. Wytrzymałość masy z bentonitem w strefie przewilżonej zależy mocno od typu bentonitu, jego aktywności, przygotowania masy formierskiej i jej zanieczyszczenia produktami rozpadu, resztkami spoiw organicznych, jak również np. od zasolenia i wzrostu zawartości kondensatu składników lotnych. Poza tym, duża ilość drobnych części obniża także wytrzymałość mas na wilgotno [9, 11, 12].

W warunkach praktycznych na zawartość aktywnego bentonitu ma wpływ ilość obiegów masy formierskiej. Dla n-tego obiegu zawartość aktywnego bentonitu wynosi [13]:

$$A_n = A_0 \left( \frac{100 - S_N}{100} \right)^n \left( \frac{100 - a}{100} \right)^n + A_N \frac{1 - \left( \frac{100 - S_N}{100} \right)^n \left( \frac{100 - a}{100} \right)^n}{1 - \frac{100 - S_N}{100} \cdot \frac{100 - a}{100}}$$

gdzie:

$A_0$  – początkowa zawartość aktywnego bentonitu w masie [%],

$A_N$  – dodatek świeżego bentonitu wprowadzanego w danym cyklu, wyrażony jego udziałem w obiegu [%],

$S_N$  – dodatek świeżej masy (piasek kwarcowy + bentonit), wprowadzanej w miejsce masy usuniętej z obiegu po danym cyklu [%],

$a$  – zawartość przepalonego lepiszcza w % w stosunku do  $A_n$ .

Dla  $n \rightarrow \infty$  wartość  $\left( \frac{100 - S_N}{100} \right)^n \left( \frac{100 - a}{100} \right)^n \rightarrow 0$

stąd:

$$A_n = \frac{A_N}{1 - \frac{100 - S_N}{100} \cdot \frac{100 - a}{100}}$$

Obok ilości obiegów masy formierskiej o zawartości aktywnego bentonitu decyduje obciążenie termiczne formy (stosunek masa metalu/masa formy):

$$A_n = A_0 \left( 1 - \frac{q_i}{Q_f} \right) = A_0 (1 - q)^n$$

$A_0$  – początkowa zawartość aktywnego składnika w masie, [%]

$q_i$  – ilość masy, w której zachodzi całkowita utrata aktywności danego składnika masy, [kg]

$q_f$  – masa formy, [kg]

Iloraz  $\frac{q_i}{Q_f} = q$  zależny jest od właściwości składnika masy oraz obciążenia

termicznego formy. Dla danych warunków wartość tego ilorazu ustalana jest praktycznie przy większej ilości zalań i dla bentonitu wynosi 0,1 [13].

Poza zdolnością pęcznienia pod wpływem wody podstawowym kryterium doboru gliny dla odlewnictwa jest niewątpliwie jego odporność na działanie wysokiej temperatury [8, 14]. Dodatek do mas słabych termicznie bentonitów prowadzi do powstawania dużych ilości szamotu i pyłu. Konieczne jest zwiększenie wilgotności masy dla uzyskania właściwej zagęszczalności, co z jest jedną z głównych przyczyn powstawania wad odlewów. Zastosowanie bentonitu odpornego termicznie przyczynia się do obniżenia kosztów produkcji, gdyż zmniejsza się jego ilość wprowadzana do masy podczas odświeżania nawet o 10 - 20%. Obniżenie ilości wody w masie oraz ograniczona ilość zanieczyszczeń pyłowych ma pozytywny wpływ na właściwości wytrzymałościowe i technologiczne, w tym również na wybijałość masy [10, 15, 16, 17].

Materiał wiążący powinien gwarantować także specyficzne właściwości w temperaturze otoczenia np. dobrze odwzorowywać wnękę formy, dobrze wiązać ziarna piasku, zapewniać konieczną stabilność części formy podczas zalewania i krzepnięcia [2].

W przypadku mas formierskich duże znaczenie ma również sposób wprowadzania dodatków. Wykazano, że lepsze właściwości masy uzyskuje się wówczas, gdy bentonit i nośnik węgla błyszczącego dozowany jest w formie odpowiednio przygotowanej mieszanki. Ułatwiony proces dozowania wpływa na łatwe sterowanie składem chemicznym masy, a obniżone ryzyko eksplozji czy samozapłonu podczas transportu i składowania zapewnia wyższy poziom bezpieczeństwa w odlewni [18]. Lepszy jest ponadto stopień otoczenia osnowy warstwą materiału wiążącego.

Ze względu na przeważający udział mas formierskich z bentonitem w produkcji odlewów w Polsce i na świecie są one do dziś obiektem zainteresowania technologów i naukowców. Duża część prac poświęcona była badaniom właściwości tych mas. Poza badaniem właściwości technologicznych i wytrzymałościowych sporo uwagi poświęcono procesom przygotowania formy. Znaczący wkład w rozwój wiedzy na

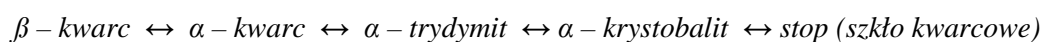
temat mas klasycznych z bentonitem ma T. Mikulczyński [19 - 22] i J. Zych [23, 24], którzy skupili swoją uwagę na wykorzystaniu nowoczesnych metod badawczych w określaniu parametrów i właściwości masy formierskiej z bentonitem m.in. wykorzystanie metody ultradźwiękowej do wyjaśnienia przebiegu procesu utwardzania masy z bentonitem.

W ostatnich latach bardzo dużo uwagi poświęca się zabiegom regeneracji osnowy zużytych mas formierskich, w tym również mas z bentonitem. Liczne prace z tego zakresu zostały opublikowane przez zespół pod kierownictwem prof. J. Dańko z Wydziału Odlewnictwa AGH [25 - 29].

## 1.2.Osnowa ziarnowa (piasek kwarcowy)

Ze względu na dostępność surowców i niską cenę największe zastosowanie jako osnowa piaskowa mas formierskich (i rdzeniowych) ma piasek kwarcowy.

Kwarc  $\text{SiO}_2$  tworzy dwie odmiany polimorficzne: wysokotemperaturową –  $\alpha$ , która podczas oziębiania przechodzi w  $573^\circ\text{C}$  w niskotemperaturową –  $\beta$ , która jest głównym składnikiem występującym w przyrodzie. W miarę podwyższania temperatury kwarc przechodzi w trydymit, a następnie w krystobalit. Szereg głównych przemian polimorficznych, poczynając od temperatury otoczenia, jest następujący [7]:



Przemiany polimorficzne  $\text{SiO}_2$  przy wzroście temperatury powodują zmniejszenie gęstości, a zatem wzrost objętości, co szczególnie interesuje odlewnika. Duża rozszerzalność kwarcu jest niekorzystna, gdyż przyczynia się do powstawania takich wad odlewów, jak: strupy, żyłki, blizny, szczególnie przy produkcji odlewów o dużych płaskich powierzchniach.

Zawartość  $\text{SiO}_2$  w piasku kwarcowym powinna być możliwie największa. Natomiast zawartość niekorzystnych domieszek powinna być jak najmniejsza. Zwiększenie zawartości niekorzystnych domieszek ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , węglany) powoduje obniżenie temperatury spiekania piasku [7].

Piaskom kwarcowym stosowanym w odlewnictwie stawiane jest szereg wymagań. Powinny charakteryzować się możliwie najmniejszą zawartością lepiszcza i frakcji pyłowych. Mniejsza zawartość lepiszcza i frakcji pyłowych umożliwia zmniejszenie dodatku materiału wiążącego, co ma nie tylko istotne znaczenie

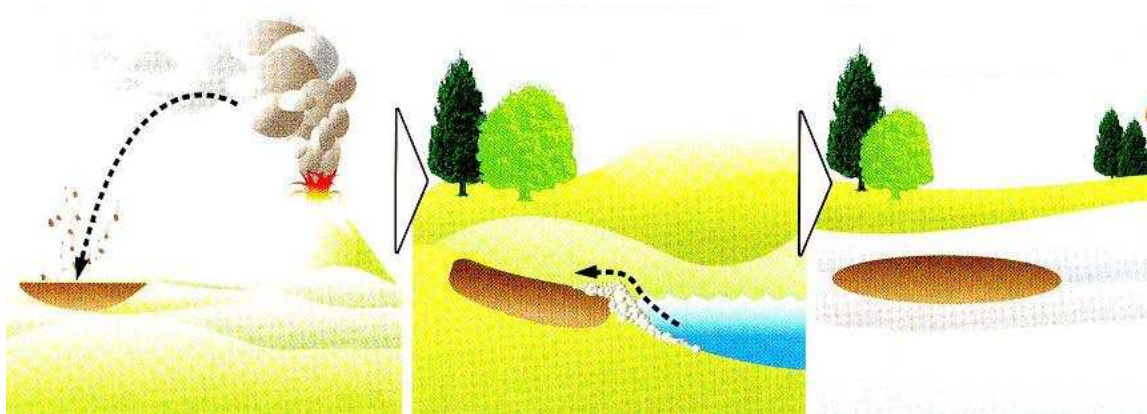
technologiczne lecz także ekonomiczne, szczególnie w przypadku stosowania drogiego spoiw. Wyraźne zmniejszenie dodatku materiału wiążącego można uzyskać także stosując osnowę o ziarnach okrągłych.

### 1.3. Bentonit

Bentonit jest to skała ilasta, która zawiera nie mniej niż 75% montmorillonitu. Kopaliny o zawartości montmorillonitu w granicach 50 – 75% nazywa się łami bentonitowymi [15].

Powstaje on w wyniku wietrzenia kwaśnych skał wulkanicznych, bogatych głównie w szkliwo popiołów i pyłów wulkanicznych. Wietrzenie przebiega pod wpływem przeobrażeń w środowisku morskim, działania roztworów, ciśnienia i temperatury. Wymienione wyżej zmienne czynniki oddziałują na jakość surowców oraz kształtują ich strukturę i właściwości [10, 11, 14, 15].

Na rysunku 1 przedstawiono schemat powstawania bentonitu na przykładzie bentonitu z Bawarii. Przenoszone przez wiatr cząstki pyłów wulkanicznych osadzały się w dolinach i zagłębieniach terenu. Bliskie sąsiedztwo oraz zmiany stanu rzeki powodowały pokrywanie warstwy pyłów wulkanicznych kamieniami, piaskiem i mułem, wytwarzając skuteczną ochronę przed korozją atmosferyczną. Ważną rolę w tworzeniu złóż bentonitu przypisuje się również działaniu ciśnienia i temperatury [30].



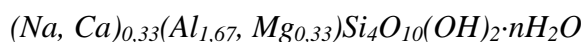
Rys.1. Schemat powstawania bentonitu w Bawarii [7]

Bentonit ma bardzo szerokie zastosowanie. Wykorzystywany jest w rolnictwie, odlewnictwie, górnictwie, katalizie, przy produkcji kosmetyków, środków czystości,

w przemyśle spożywczym, chemicznym, farmaceutycznym a nawet w energetyce jądrowej (przechowywanie odpadów promieniotwórczych) [31 - 36].

Głównym składnikiem bentonitów jest montmorillonit, będący kompleksem uwodnionych glino - krzemianów [15, 37], któremu niekiedy towarzyszą inne minerały ilaste, a także, w mniejszej ilości, produkty krystalizacji żeluz krzemionkowego [38].

Wzorcowa formuła montmorillonitu [39]:

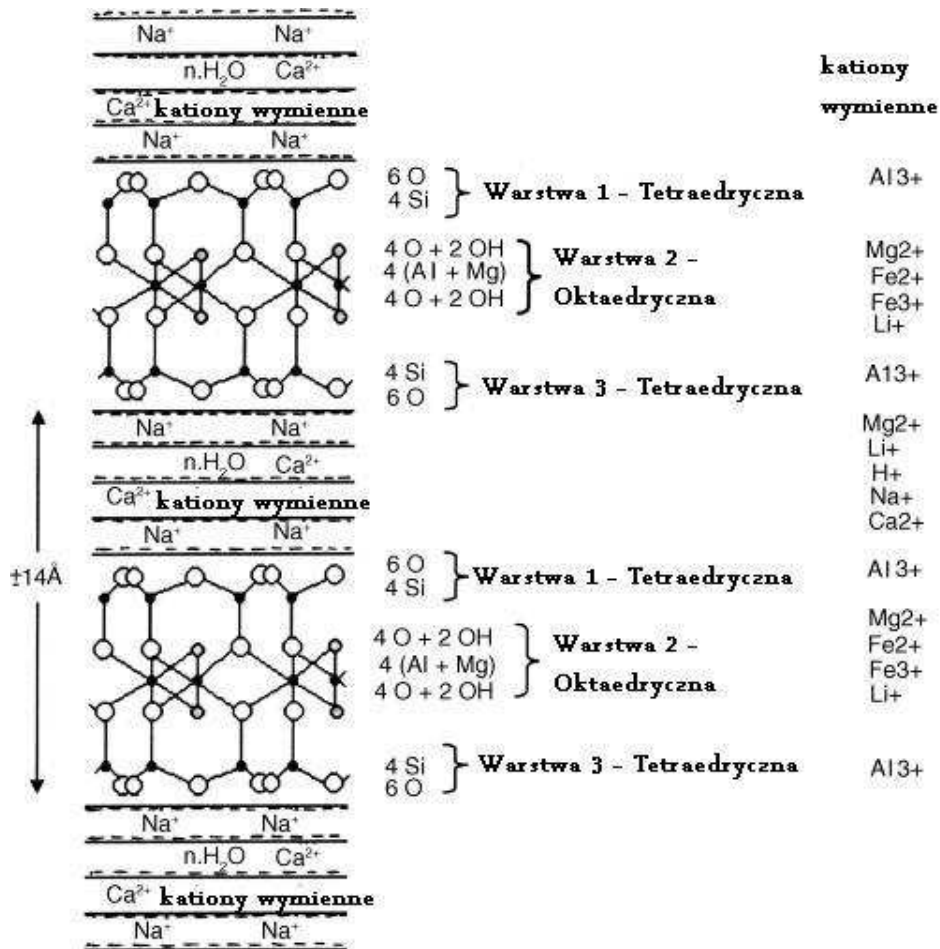


Montmorillonity zbudowane są z pakietów trójwarstwowych. Wykazują najsilniejsze własności pęczniące spośród wszystkich minerałów ilastych. Przyjmują pomiędzy pakiety drobiny wody lub cieczy organicznych, mogą też wymieniać jony. Ich skład chemiczny jest zmienny i zależy od sposobu obsadzenia przez kationy warstwy oktaedrycznej [40].

Warstwy składają się z krzemu i tlenowych tetraedrów, inne z oktaedrów z tlenem i grupą hydroksylową (OH). Do umiejscowionych w warstwie oktaedrycznej jonów glinu mogą zostać wprowadzone na przykład atomy żelaza lub magnezu. Między poszczególnymi pakietami znajdują się kationy wymienne ( $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ), przez które może zostać związana woda. Zmagazynowanie wody pomiędzy pakietami prowadzi oprócz adsorpcji do absorpcji cząsteczek wody, przejawiającej się pęcznieniem [15, 41].

Duża wartość współczynnika kształtu oraz powierzchni właściwych (45 – 90  $m^2/g$ ) są przyczyną doskonałych właściwości sorpcyjnych oraz aktywnej chemicznie powierzchni. Zastąpienie jonów  $Al^{3+}$  przez jony  $Mg^{2+}$  w warstwie tetraedrycznej i jonów  $Mg^{2+}$  przez jony  $Al^{3+}$  w warstwie oktaedrycznej skutkuje powstaniem ujemnego ładunku na powierzchni. Zrównoważenie ładunku na powierzchni wymaga adsorpcji kationów ( $Na^+$  lub  $Ca^{2+}$ ) [11, 39, 41, 42, 43, 44].

Na rysunku 2 przedstawiono strukturę montmorillonitu według Tyagi i innych [32].

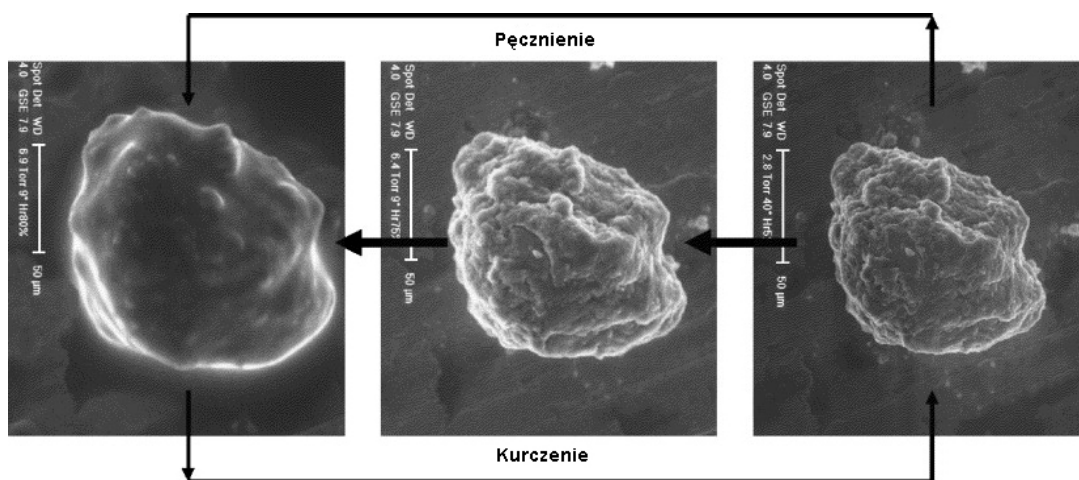


Rys. 2. Struktura montmorillonitu [32]

Montmorillonity dzieli się na dioctaedryczne i trioctaedryczne. W zależności od kationów międzypakietowych wysycających przestrzenie międzypakietowe, mówimy o montmorillonitach sodowych (Na-montmorillonity), wapniowych (Ca-montmorillonity), wodorowych (H-montmorillonity) itp. [40].

Właściwości strukturalne minerałów ilastych zależą od natury kationów międzywarstwowych i ładunku warstwy [45 – 50]. Mechaniczne zagęszczenie również ma wpływ na strukturę bentonitu, głównie na strukturę porowatą [45, 48].

Rysunek 3 przedstawia pęcznienie i kurczenie się bentonitu obserwowane za pomocą ESEM (Environmental Scanning Elektron Microscope) [45].

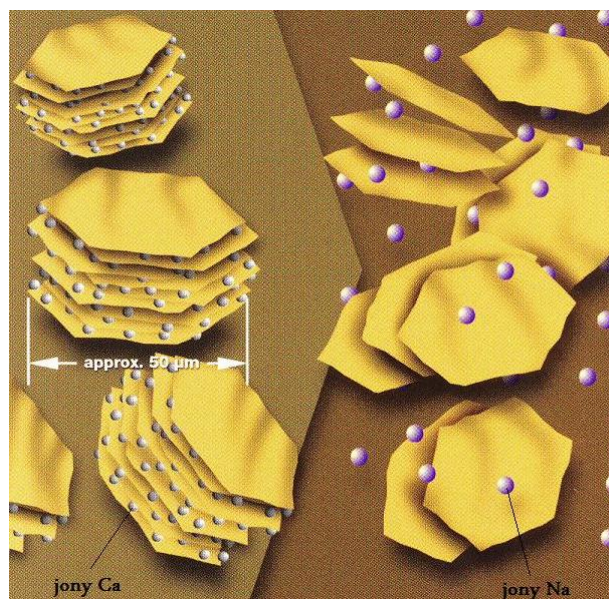


Rys. 3. Pęcznienie i kurczenie bentonitu obserwowane za pomocą mikroskopu skaningowego [45]

Odległość między pakietami w strukturze montmorillonitu zależy od rodzaju kationów międzypakietowych oraz od prężności pary wodnej w środowisku, w którym znajduje się próbka, określającej liczbę cząsteczek wody między pakietami. Po zastąpieniu kationów wymiennych przez  $\text{Na}^+$  i nasyceniu gliceryną, linia podstawowa przemieszcza się o około  $18 \text{ \AA}$ . Jest to charakterystyczna cecha pozwalająca odróżnić montmorillonity od innych minerałów ilastych [40].

Charakterystyczną i ważną cechą surowców montmorillonitowych jest zdolność do silnego pęcznienia pod wpływem wody. Po dodaniu wody pakiety zostają rozdzielone. Zjawisko to występuje w przypadku bentonitów sodowych, natomiast w bentonicie wapniowym sytuacja taka nie ma miejsca [14, 15].

Schemat rozdziału warstw w bentonicie wapniowym i sodowym przedstawia rysunek 4.



Rys. 4. Sposób rozdzielenia warstw w bentonicie i obsadzenia kationów Na i Ca [30]

Jeżeli między pakietami znajdują się kationy jednowartościowe ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), na jeden atom przypada 4 - 5 molekuł wody. W przypadku, gdy między warstwami znajdują się kationy dwuwartościowe ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), na jeden atom przypada aż 13 molekuł wody. Kationy  $\text{Na}^+$  mają tendencję do wytwarzania jednej warstwy molekuł  $\text{H}_2\text{O}$ , która jest z obu stron obłożona kationami  $\text{Na}^+$ . Kationy  $\text{Ca}^{2+}$  albo  $\text{Mg}^{2+}$  w międzywarstwie obłożone są prawdopodobnie dwiema warstwami molekuł wody. Tak można wytłumaczyć wyraźnie większe odległości między pakietami w montmorillonicie wapniowym, niż w sodowym [42].

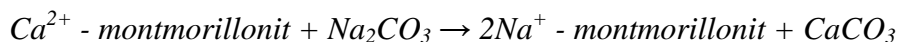
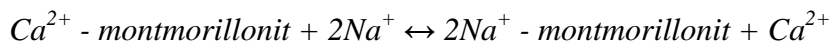
Woda jest w prawdzie konieczna, aby przeprowadzić proces wiązania jednakże zbyt wysoka zawartość wody ujemnie wpływa na proces wiązania, gdyż cząstki montmorillonitu mogą tworzyć koloidalne dyspersje, które posiadają mniejszą wytrzymałość. Powstają wówczas wady odlewnicze [14].

Istotna jest też łatwość oddawania zaadsorbowanej wody w podwyższonej temperaturze. Zdolność pęcznienia zanika jeśli temperatura suszenia przekroczy 500 – 600°C; następuje wówczas wydzielanie tzw. wody związanej [18, 37]. Przy dalszym ogrzewaniu ma miejsce dehydratacja bentonitu. Bentonit z wyższą zawartością żelaza dehydratuje w niższych temperaturach [15].

W przyrodzie najczęściej spotyka się bentonity wapniowe, posiadające na pozycjach wymiennych kationy  $\text{Ca}^{2+}$ . Jednak dzięki słabym wiązaniom chemicznym istnieje możliwość zastąpienia tych jonów jonami  $\text{Na}^+$  w procesie tzw. aktywacji.

Aktywację bentonitu przeprowadza się związkami sodu np. węglanem sodu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (tzw. sodą) [37, 42].

Poniżej przedstawiono schemat aktywacji montmorillonitu [42]:



Cechą szczególną dla aktywowanych w pełni bentonitów jest to, że po niewielkim dodatku sody wytrzymałość na wilgotno nie zmienia się albo tylko w nieznacznym stopniu obniża się, a dopiero przy kolejnym dodatku sody mocno spada. Obniża się w sposób znaczący w przypadku przeaktywowanych mas już po dodatku niewielkich ilości sody. Soda musi być przy tym intensywnie ugniatana w masie, aby była w kontakcie ze wszystkimi cząsteczkami bentonitu [12, 14].

W pełni aktywowany bentonit sodowy jest termicznie stabilny, charakteryzuje się wyższą zdolnością wiązania, wysokim wskaźnikiem pęcznienia w przeciwieństwie do nieaktywowanego bentonitu wapniowego oraz wyższą odpornością na działanie wysokiej temperatury po zalaniu formy ciekłym metalem. Stopień aktywacji jest bezpośrednio związany z wytrzymałością, przede wszystkim w strefie przewilżonej. Osiągając pełną aktywację osiągamy również maksimum wytrzymałości [14, 37].

G. Lagaly [51, 52] zajmował się wpływem dodatku sody na właściwości reologiczne bentonitu. Stwierdził, że  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  powoduje wzrost lepkości i tiksotropii bentonitu. Dalszy dodatek sody ponownie te wielkości redukuje.

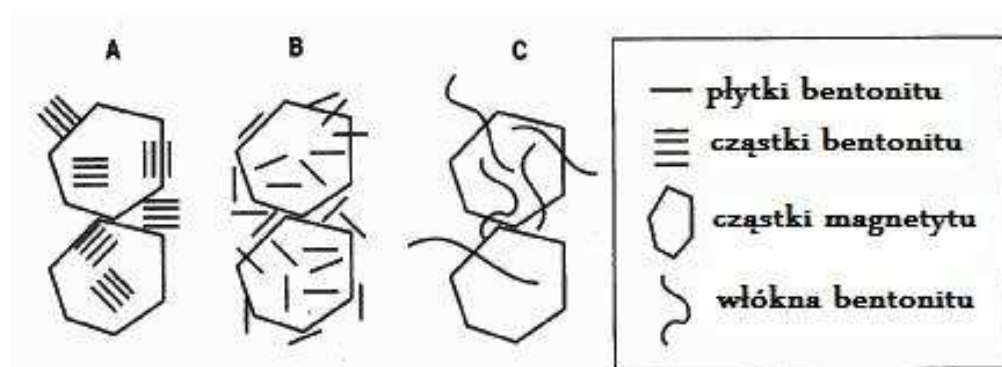
Jinhong Liu [31] wraz ze współpracownikami badał wpływ piasku kwarcowego na dyfuzję jonów sodu w mieszance bentonitu z piaskiem kwarcowym (masie formierskiej). Stwierdził, że w mieszance tych składników występują trzy warstwy wody, a w czystym montmorillonicie tylko dwie. Wyniki eksperymentalne sugerują, że piasek kwarcowy zmienia strukturę montmorillonitu w mieszaninie, co powoduje zmianę procesu dyfuzji jonów sodu.

Przy wyborze minerałów gliniastych o wysokiej zawartości montmorillonitu do zastosowania ich w odlewnictwie stosuje się specyficzne kryteria jakości takie jak:

- dyspergowanie,
- roztwarzanie (przyrost wytrzymałości podczas procesu mieszania),
- odporność termiczna.

Przez dyspergowanie rozumie się rozdzielenie aglomeratów bentonitu na pojedyncze ziarna pierwotne. Cienkie, elastyczne płytki montmorillonitu szczególnie dobrze łączą ziarna piasku kwarcowego i rozkładają się równomiernie w postaci warstw. Ta właściwość jest trudna do bezpośredniego wyznaczenia i może być wyznaczona pośrednio poprzez określenie wytrzymałości [2, 14, 53].

Poniżej przedstawiono przykład procesu dyspergowania mieszaniny bentonitu z magnetytem. W oparciu o klasyczny mechanizm dyspersji cząstki bentonitu sodowego (rys. 5a) rozszerzają się i dyspergują w wodzie tworząc pojedyncze płytki (rys. 5b), które pokrywają powierzchnie cząstek magnetytu jak gdyby żelazem [39].



Rys. 5. Dwa mechanizmy wiązania bentonitu na koncentracie magnetytu. Diagram A i B pokazuje mechanizm dyspersyjny, C – mechanizm włóknowy [39]

Bentonity wapniowe nie pęcznieją, nie ulegają dyspersji i pozostają w formie cząstek (rys. 5a). Wenninger [54] stwierdził, że bentonit może tworzyć włókna na powierzchni piasków formierskich. Tworzenie włókien sugeruje, że istnieje więcej niż jeden mechanizm wiązania bentonitu. Przy mechanizmie włóknowym (rys. 5c), włókna bentonitu tworzą się i łączą ziarna. Powstają i układają się jak „talia kart rzucona po stole” (rys. 6). Siły tnące (ścinające) (A) przyłożone do cząsteczek bentonitu przekształcają je na włókno (B) [39].



Rys. 6. Mechanizm włóknowy bentonitu [39]

W skład skał ilastych wchodzi różne szkodliwe domieszki z punktu widzenia wykonywania odlewów. Węglany, głównie kalcyt, ulegają rozkładowi z wydzieleniem CO<sub>2</sub> co może spowodować wady odlewów, tlenki żelaza (>8%) wpływają na obniżenie odporności na działanie wysokiej temperatury co może pogarszać gładkość powierzchni odlewów [37].

Bentonit może zawierać fluor i chlor. Są to pierwiastki niepożądane, ale gdy występują na niskim poziomie są nieszkodliwe. Zbyt wysoki poziom tych pierwiastków prowadzi jednak do problemów podczas stosowania starej masy formierskiej. Masa formierska wywołuje wówczas korozję metalu i powstają wady odlewów. Chlor i fluor na poziomie 500 mg/kg masy formierskiej jest akceptowalny. W przypadku zawartości 1000 - 3000 mg/kg masy mogą pojawić się problemy. W bentonicie znajdują się tylko śladowe ilości metali ciężkich i arsenu. Z reguły te wartości okazują się niegroźne. W specjalnych zastosowaniach, zawartość arsenu musi być kontrolowana [15].

Najwyżej oceniane złoża naturalnych montmorillonitów sodowych, bardzo rzadko występujące w przyrodzie, są eksploatowane tylko w USA w stanie Wyoming. Przeróbka tego surowca ogranicza się jedynie do suszenia i mielenia [37].

Termiczną stabilność i wytrzymałość bentonitów w strefie przewilżonej można zmienić stosując aktywację (zastąpienie jonów Ca<sup>2+</sup> przez jony Na<sup>+</sup>). W większości przypadków występuje prosta zależność pomiędzy stopniem aktywacji, a termiczną stabilnością bentonitu. Płytkowa struktura bentonitów (na mikropoziomach) tworzy się w długim okresie przemian i może być tylko w ograniczonym stopniu zmieniona przez technologiczną obróbkę [10].

Tak zwana „Złota Zasada” uzyskania dobrych odlewów w masach z bentonitem brzmi: „Wysoką wytrzymałość w strefie przewilżonej, a przez to obniżenie skłonności do wad można osiągnąć i utrzymać tylko przy dobrym, w pełni aktywowanym bentonicie” [12].

Wysokowartościowy bentonit odznacza się następującymi właściwościami [15]:

- wysoka zawartość montmorillonitu (70 - 95%),
- wysoka stabilność termiczna - maksymalna wytrzymałość po obciążeniu termicznym do 550°C wynosi około 80% w porównaniu do nieobciążonego termicznie materiału,
- mała wrażliwość na domieszki wprowadzane z masą używaną np. piaski z przepalonych rdzeni, które dostają się do masy na kratach do wybijania odlewów,

- niezmiennosc właściwości masy formierskiej będącej w obiegu.

Ze względu na właściwości bentonitu jako spoiwa do mas syntetycznych, następujące wymagania mają szczególne znaczenie [2]:

- podczas mieszania z piaskiem, wodą i innymi dodatkami musi zapewnić dobre właściwości wiążące oraz dobrą płynność, wytrzymałość, właściwości plastyczne (zagęszczalność),
- musi zapewnić dobrą wybijalność po obciążeniu termicznym i mechanicznym podczas zalewania i uzyskanie odlewu bez wad tj. penetracja, erozja, przypalenia,
- musi wykazywać wysoką odporność na obciążania termiczne, aby użyć go do ponownego przygotowania form i zapewnić ekonomikę procesu,
- po zalaniu i krzepnięciu musi łatwo oddzielać się od odlewu.

Poza wyżej wymienionymi, bentonit odlewniczy powinien spełniać wiele kryteriów, które składają się z aspektów jakościowych, ekonomicznych, środowiskowych i zdrowotnych takich jak [10]:

- wysoka zawartość montmorillonitu, minimalna ilość minerałów towarzyszących,
- wysoka zdolność wymiany kationów,
- niska zawartość żelaza,
- dobra jakość przy dostawie dużych ilości i długa żywotność,
- konkurencyjna cena,
- zapewnić ciągłości dostaw,
- rekultywowany teren eksploatacji.

#### **1.4. Zmiany zachodzące w bentonicie pod wpływem wysokiej temperatury**

Woda w montmorillonicie występuje w postaci wody wolnej (niezwiązanej) posiadającej słabe wiązania między kationami oraz wody związanej z mocnymi wiązaniami pomiędzy kationami. W temperaturze ok. 130°C woda niezwiązana jest gruntownie odparowywana. Do temperatury 200°C dodatkowo jony w warstwach wewnętrznych przyjmują wodę tworząc uwodnione jony. Gdy temperatura osiąga 450°C woda w warstwach wewnętrznych uwalnia się bezpowrotnie, a dodatkowo jony

układają się ciasno w warstwach wewnętrznych montmorillonitu. Grupa hydroksylowa w warstwie oktaedrycznej zaczyna dehydroksylować, gdy temperatura próbki osiągnie 650°C. Zmianie ulega liczba koordynacji Al z 4 w jonie  $[Al(OH)_4]^-$  na liczbę koordynacyjną 6 w jonie  $([Al(OH)_6]^{3-})$ , ale montmorillonit zachowuje swoją strukturę. Gdy temperatura osiąga 900°C struktura jest całkowicie niszczone i powstaje nowa faza mineralna  $\mu$  – kordieryt. W temperaturze 1200°C faza  $\mu$  – kordieryt traci stabilność i rozkłada się na krystobalit i mulit [11, 55, 56].

W zakresie temperatury 20 - 1000°C można zaobserwować trzy reakcje endotermiczne:

- pierwsza między 50 - 250°C,
- druga między 400 - 730°C,
- trzecia między 760 - 920°C.

Intensywność pierwszej reakcji endotermicznej zależy od stanu hydratacji zaadsorbowanych kationów. Kształt krzywej i punkty pików określają rodzaj zaadsorbowanych kationów. Zmiana charakteru krzywych przy kationach jednowartościowych i dwuwartościowych jest generalnie różna. Przy kationach dwuwartościowych utrata wody przebiega w trzech stopniach. Do analizy ilościowej można brać pod uwagę tylko pierwszy efekt endotermiczny. Dodatkowym warunkiem jest jednolite obsadzenie kationów  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  i  $Na^+$  między warstwami. Wystąpienie dwóch reakcji endotermicznych w zakresie 400 - 730°C związane jest z tworzeniem gryp hydroksylowych. Zwiększają one wytrzymałość w kolejności: Fe-OH, Al-OH, Mg-OH. Dla montmorillonitu można wskazać trzeci punkt endotermiczny przy 850°C. Pochodzi on od montmorillonitu sodowego typu Wyoming (USA - Wyoming) bogatego w kationy  $Fe^{3+}$ , a równocześnie ubogiego w  $Mg^{2+}$ , z maksimum przy 925°C. Inaczej wygląda przebieg reakcji dla montmorillonitów wapniowych np. typu Cheto (USA – Arizona). Występuje tutaj reakcja egzotermiczna z maksimum przy 975°C, która pojawia się dopiero po trzeciej reakcji endotermicznej (minimum przy 845°C) [14, 57].

Pyłowi węglowemu przypisuje się zdolność rozwijania warstewki zoolityzowanej na powierzchni ziaren masy, która poprawia płynność masy formierskiej i zmniejsza chropowatość powierzchni. Co prawda warstwa zoolityzowana tworzy się również bez dodatku pyłu węgla kamiennego, ale tworzy się znacznie wolniej [58].

We współczesnych systemach mieszania masy, zapewniających skuteczne wymieszanie masy przy optymalnej zawartości bentonitu każde ziarnko piasku

powleczone jest cienką 5 – 10  $\mu\text{m}$  warstwą bentonitowej pasty z wtrąceniami nieaktywnego miazgu i substancji nieorganicznych – węgla, koksu. Pod działaniem ciepła zalewanego metalu w warstwach powierzchniowych formy, nagrzanych do 550 - 600°C i wyżej, spoiwo gliniaste ulega odwodnieniu (dehydratacji) – traci zdolności wiążące. Część tego spoiwa, które utraciło aktywność łączy się z ziarnami kwarcu, tworząc na ich powierzchni wytrzymałe ceramiczne powłoki. Proces tworzenia się takich ceramicznych powłok nosi nazwę oolityzacji. Powierzchnia zoolityzowanych ziaren jest porowata, z dużą liczbą szczelin i jam. W każdym kolejnym cyklu przygotowywania masy formierskiej obejmującym dodatek świeżego bentonitu, piasku i innych składników, zoolityzowane ziarna piasku rozkładają się w objętości masy, a na ziarnach pozostających w nagrzanych powierzchniowych warstwach formy tworzą się nowe warstwy pogrubiające wcześniejsze powłoki. Ogólna liczba zoolityzowanych ziaren i ich grubość mogą czasami osiągnąć znaczną wielkość [59].

Oolityzacja wykazuje duży wpływ na fizyczno - mechaniczne i technologiczne właściwości mas formierskich piaskowo - gliniastych, co jest główną przyczyną odstępstwa ich właściwości od mas sporządzanych w laboratorium ze świeżych składników. Tak na przykład temperatura topnienia czystego piasku kwarcowego dochodzi do 1750°C, a w przypadku zoolityzowanych powłok może ona spadać do 1150°C. Odpowiednio średnia gęstość właściwa kwarcu jest 2,65 g/cm<sup>3</sup>, a w przypadku zoolityzowanej osnowy piaskowej, masa wykazuje gęstość do 2,2 g/cm<sup>3</sup> [59].

Petr Lichý [60] sugeruje, że w masach z bentonitem wapniowym można zauważyć pojawienie się warstwy zoolityzowanej już w temperaturze około 800°C, a przy temperaturze około 1200°C dochodzi do spiekania ziaren piasku w aglomeraty.

Obniżenie temperatury topienia osnowy ziarnowej masy formierskiej i zmniejszenie współczynnika rozszerzalności termicznej samej powłoki szamotowej powoduje szereg zarówno pozytywnych, jak i negatywnych efektów, a mianowicie [59, 60]:

- zwiększenie stopnia oolityzacji  $C_o$  (zawartości szamotowych powłok w składzie masy formierskiej) prowadzi do istotnego zmniejszenia naprężeń termicznych w warstwach powierzchniowych formy przy zalewaniu metalem, i odpowiednio do zmniejszenia niebezpieczeństwa tworzenia się zapiaszczeń (blizn),
- przy stopniu oolityzacji  $C_o > 5 - 6\%$  spada przewodność cieplna masy i zwiększa się skłonność masy do tworzenia przypaleń, tym samym zwiększa się chropowatość powierzchni odlewów,

- obecność w warstwie zoolityzowanej dużej ilości szczelin i porów powoduje ruch w nich wilgoci, tak jak w kapilarach. W efekcie wilgotność takiej osnowy ziarnowej, i odpowiednio masy formierskiej istotnie zwiększa się. Może to wpływać na wyższy stopień utleniania pirolitycznych dodatków węglowych i prowadzić do pogorszenia jakości powierzchni odlewów z żeliwa.

Około 50 -70% tworzącego się w każdym cyklu zalewania przepalonego (nieaktywnego) bentonitu występuje w masie w postaci mocno przywartej do ziaren osnowy ceramicznej otoczki. Pozostała część nieaktywnego bentonitu występuje w postaci drobnych pylistych cząstek o rozmiarach  $< 20 \mu\text{m}$ . Podane wcześniej stwierdzenie, że zoolityzowane powłoki są porowate z dużą ilością szczelin, przez co wiążą znacznie więcej wody niż ziarna czystego kwarcu, tłumaczą fakt zwiększenia zdolności masy formierskiej do pochłaniania wody. Stwierdzono, że stopień oolityzacji zależy od rzeczywistego stopnia odświeżenia masy piaskiem kwarcowym i wprowadzanych do niej resztek z rdzeni [59].

### **1.5. Materiały zawierające węgiel i nośniki węgla błyszczącego, kryteria oceny**

Większość odlewów żeliwnych jest wykonywana w formach z mas z bentonitem zawierających pył węglowy lub inny nośnik węgla (pył węglowy syntetyczny, pył grafitowy, pył koksowy, pył węgla drzewnego, sadza, smoła granulowana, tworzywa sztuczne).

Głównym celem wprowadzania dodatków węglotwórczych do mas jest ochrona przed przypaleniem się masy do odlewu oraz uzyskanie wymaganej gładkości powierzchni odlewu. Eksponowana w literaturze trudność wyjaśnienia zjawisk zachodzących w wilgotnej formie z dodatkami węglotwórczymi zalanej ciekłym metalem polega na wysokiej dynamice zachodzących procesów fizyko - chemicznych na granicy metal - forma oraz złożoności tych procesów. Oprócz równoległego przebiegu kilku głównych reakcji zachodzą wtórne reakcje rozkładu i syntezy nowych substancji. W czasie rozkładu termicznego substancji organicznej zachodzą przemiany chemiczne na skutek doprowadzenia ciepła, a szybkość ogrzewania ma decydujący wpływ zarówno na przebieg reakcji, jak również rodzaj produktów rozpadu. Różne substancje powstałe w procesie termicznego rozkładu wydzielają się z węgla jako

reaktywne i niereaktywne. Niereaktywne uchodzą do otoczenia w niezmienionej postaci, podczas gdy część reaktywnych odkłada się wewnątrz cząstek węglowych polimeryzując i ulegając krakingowi [58, 61].

Reakcje termicznego rozkładu pyłu węglowego zachodzą w trzech dobrze zdefiniowanych zakresach temperatury [58, 62]:

- etap A: w temperaturze poniżej 200°C zostają usunięte woda i małe ilości CO<sub>2</sub>; szybkość reakcji jest mała,
- etap B: w zakresie temperatury 350 - 550°C reakcje zachodzą znacznie szybciej. Podstawowymi produktami są lekkie gazowe węglowodory i różne związki organiczne, węgiel kamienny przechodzi w stan plastyczności i często pęcznieje, a następnie zestala się w porowatą masę (koks),
- etap C: powyżej 550°C obejmuje wydzielanie się mieszaniny różnych gazowych produktów: woda, dwutlenek węgla, wodór, acetylen i amoniak.

Zjawiska te, związane z koksowaniem pyłu węglowego pod wpływem temperatury ciekłego stopu odlewniczego, wchodzą w zakres zagadnień związanych z procesem pirolizy substancji organicznych<sup>2</sup> i obejmują poza tym powstawanie popiołu (substancji nieorganicznych) zwykle wchodzącego w skład ziarenek koksu [64].

Najistotniejsze jest wydzielanie części lotnych (gazów), gdyż:

- są one nośnikiem węgla błyszczącego,
- stwarzają nadciśnienie w miejscu ich intensywnego wydzielania, a zatem najpierw w warstwie masy stykającej się ze stopem odlewniczym,
- usuwają tlen zawarty w porach masy formierskiej, co przyczynia się do stworzenia atmosfery redukującej.

Pył węglowy stosowany do mas formierskich jest produktem rozdrobnienia węgla kamiennego zawierającego 30 - 40% części lotnych, minimum 9% węgla błyszczącego oraz co najwyżej: popiołu – 4%, siarki całkowitej – 0,8% i wody – 4% [58].

Wymagania w zakresie pyłu węglowego dla mas formierskich ujęte w PN-91/H-11008 przedstawiono w tabeli 1.

---

<sup>2</sup> Piroliza węgla – (odgazowanie, sucha destylacja) polega na ogrzewaniu bez dostępu powietrza w temperaturze około 1000°C w celu otrzymania koksu. Po odgazowaniu otrzymuje się koks, a z produktów lotnych, po ochłodzeniu, powstaje smoła pogazowa. [63].

Tabela 1. Wymagania dotyczące pyłu węglowego stosowanego do mas z bentonitem wg PN-91/H-11008 [65]

Ozn. pyłu	Procentowy odsiew na sitach, mm					Zaw. części lotnych	Zaw. popiołu max	Zaw. siarki całk. max	Zaw. węgla błyszczącego min	Zaw. wody max
	0,63	0,40	0,20	0,10	poniż. 0,10					
	%									
<b>PWP</b>	-	-	-	-	100	<b>30 - 40</b>	<b>4</b>	<b>0,8</b>	<b>9,0</b>	<b>4</b>
<b>PWD</b>	-	-	-	max 10	min 90					
<b>PWG</b>		<b>10-20</b>	<b>20-50</b>	min 20	max 15					

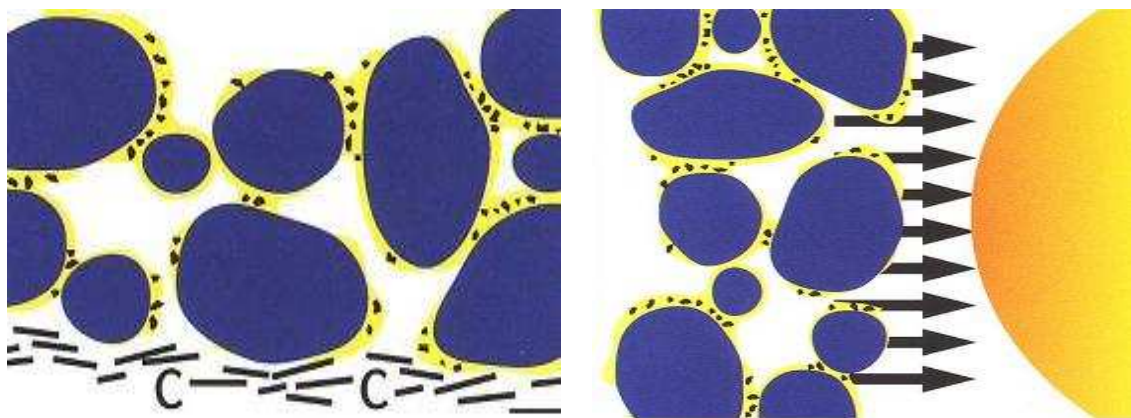
Najważniejsza, z punktu widzenia efektywności działania pyłu węglowego, jest zawartość węgla błyszczącego. Ma on przeważnie charakter organiczny. Węgiel błyszczący (pirografit) jest mikrokrystaliczną odmianą węgla [5]. Wydzielające się z pyłu węglowego w trakcie destylacji gazy, przy jednoczesnej małej ilości tlenu, wytwarzają w warstwie masy stykającej się z ciekłym stopem odlewniczym atmosferę redukującą. Atmosfera ta oraz katalityczne działanie niektórych składników masy stwarzają warunki do wydzielania się z fazy gazowej (części lotnych węgla), zawierającej węglowodory węgla błyszczącego. Osadza się on warstewką o grubości około 0,1  $\mu\text{m}$  na powierzchniach ziaren masy nagranych do temperatury 650 - 1200°C, przede wszystkim w miejscach chemicznie aktywnych. Cienka warstwa węgla błyszczącego silnie przylega do ziaren masy i jako nie zwilzalna przez ciekły stop odlewniczy zapobiega penetracji tego stopu w głąb masy. Posiada dużą odporność chemiczną przez co utrudnia penetrację chemiczną. Dzięki tym zjawiskom powierzchnia jest gładka i wolna od przypaleń masy oraz zmniejsza się chropowatość powierzchni odlewu [7, 40, 61, 66].

Badania [30, 67] wykazały, że powstający w wyniku cieplnego oddziaływania ciekłego stopu odlewniczego na wilgotną masę formierską, zawierającą pył węgla kamiennego, pirolityczny węgiel, składa się nie z jednej, a z dwóch faz o różnych formach pod względem: strukturalnym, morfologicznym oraz różnej gęstości i reaktywności. Pierwsza z nich to węgiel krystaliczny, a druga to węgiel amorficzny. Węgiel krystaliczny charakteryzuje się wysoką odpornością na utlenianie, zwartą warstwową morfologią, niską aromatycznością i strukturą zbliżoną do grafitu. Węgiel krystaliczny tworzy najlepszą ochronę powierzchni formy pomimo, że jego udział w węglu pirolitycznym jest niewielki. Węgiel krystaliczny tworzy monolityczny, zwarty film – nanowarstewkę – na powierzchni ziaren masy. Sieć krystalograficzna węgla

błyszczącego jest tego samego typu co sieć krzemionki, co powoduje wysoką siłę adhezji węgla błyszczącego do powierzchni ziaren piasku.

Inna teoria [68] mówi o tym, że powstająca powłoka gazowa przeciwdziała ciśnieniu wpływającego metalu i może dodatkowo, do pewnego stopnia, zahamować prędkość uderzającego metalu o powierzchnię formy, co przeciwdziała penetracji. Powstający z gazowej atmosfery węgiel błyszczący tworzy warstwę oddzielającą masę formierską od metalu. Ta warstewka powoduje, że odlew ma czystą powierzchnię i jest wolny od wtrąceń piasku.

Schemat pokrywania ziaren piasku przez części lotne węgla oraz działania „poduszki” przedstawiono na rysunku 7. Wydzielający się węgiel błyszczący pokrywa ziarna piasku, a powstająca powłoka gazowa dodatkowo przeciwdziała penetracji ciekłego metalu pomiędzy ziarna piasku.



Rys. 7. Interpretacja mechanizmu działania węgla błyszczącego [30]

Można przyjąć, że wydzielalność węgla błyszczącego z pyłu węglowego zwiększa się wraz ze wzrostem zawartości części lotnych w węglu, który był użyty do produkcji pyłu węglowego [6]. Zwiększa się przy tym wydzielalność wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, która zależy nie tylko od jakości pyłu węglowego, a także – i to bardzo silnie – od wilgotności masy [5, 7, 58, 64].

Ważnym kryterium przy wyborze pyłu węglowego jest jego stopień rozdrobnienia. Ogólną zasadą jest, że węgiel stosowany do mas z bentonitem jest nieznacznie drobniejszy niż stosowany piasek. Zawartość chlorków w pyłu węglowym powinna być jak najniższa, gdyż elektrolity wpływają niekorzystnie na proces pęcznienia bentonitu. Efektem tego jest spadek wytrzymałości na rozciąganie w stanie

wilgotnym. Wskaźnik wolnego wydymania<sup>3</sup> i spiekalność to parametry określające zachowanie się węgla podczas ogrzewania. Idealnym dla celów odlewniczych jest węgiel o wartości tego wskaźnika w zakresie 2 - 6 [58, 62].

Wprowadzanie dodatków węglotwórczych do całej objętości wpływa na właściwości technologiczne mas świeżych i używanych. Wszyscy badacze są zgodni, że dodatki węglotwórcze, szczególnie pył węglowy, wpływają silnie dezaktywująco na bentonit i obniżają wytrzymałość na rozciąganie w strefie przewilżonej i przepuszczalność masy [61].

Główne powody stosowania dodatków zawierających węgiel do masy z bentonitem to według [16, 17, 68, 69, 70]:

- poprawa jakości powierzchni odlewów,
- mniejszy nakład pracy na oczyszczanie odlewów – mniejsza adhezja masy do powierzchni odlewu,
- lepsza płynność i wybijalność masy,
- ograniczenie niektórych wad w odlewach (zmniejszenie adsorpcji N),
- łatwość dozowania i niska cena.

Wadami natomiast są:

- zmniejszenie wytrzymałości formy,
- większy stopień dezaktywacji bentonitu (większe zużycie),
- emisja CO, SO<sub>2</sub>, benzenu, toluenu, etylobenzenu, ksylenów (BTEX), wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) itp.,
- zanieczyszczenie masy formierskiej (benzenem, kondensatami itp.),
- wzrost wilgotności masy (większa wilgotność sprzyja powstawaniu wad w odlewach).

Pył węglowy wyraźnie pęcznieje przy działaniu wysokiej temperatury. Rozumie się przez to pęcznienie formy po wpływie temperatury wpływającego metalu, przez co obniża się skłonność do penetracji. Pył węglowy redukuje ruch ścianki formy (teoria poduszki), w wyniku rozkładu i przejścia w koks [58, 68].

Wpływem dodatku pyłu węglowego do mas z bentonitem zajęli się także W. Pilch, C. Grefhorst i W. Kleimann [70]. Wykazali, że twardość formy zwiększa się z 2N/cm<sup>2</sup> do 3N/cm<sup>2</sup>, przy zachowaniu tego samego ciężaru formy. Prowadzi to do

---

<sup>3</sup> Oznaczenie polega na ogrzewaniu 1 g węgla w znormalizowanym tyglu kwarcowym w warunkach ściśle umownych i porównaniu zarysu otrzymanego koksiku z profilami wzorcowymi ustalonymi dla znanych typów węgla. Wartość wskaźnika jest ustalona w stopniach, co 1 w zakresie od 0 do 9 [58]

zwiększenia stabilności formy przy zalewaniu, a przez to pozytywnie wpływa na dokładność wymiarową odlewów [70].

Ilość pyłu węglowego dodawanego do wyjściowych mas klasycznych, przeznaczonych do sporządzania form wilgotnych do żeliwa, zależy od rodzaju żeliwa oraz grubości ścianki odlewu i mieści się z granicach 2 - 8 części wagowych, a zwykle wynosi 3 - 5 części wagowych [7]. Dodatek pyłu do używanych klasycznych mas formierskich, wprowadzany podczas odświeżania tych mas, zależy przede wszystkim od temperatury wlewanego metalu, od grubości ścianki odlewu i stosunku wagowego masy formierskiej do masy odlewu w formie i wynosi zwykle 0,4 - 0,6 części wagowych [7].

Jednak wyraźnie niekorzystny jest także zbyt duży dodatek pyłu węglowego ze względu na: dezaktywację bentonitu, obniżenie przepuszczalności (przy dodatku ok. 6%), tworzenie brył, zanieczyszczenie masy produktami skoksowania węgla i rozkładu węglowodorów, dużą szkodliwość dla otoczenia produktów rozkładu, przede wszystkim wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA), a także ekonomikę procesu [6, 7, 8, 16, 58, 71].

D. Baier i G. Brümmer [17, 68] wprowadzili pojęcie „rusztu koksowego”, który tworzy się w masie używanej i ma duży wpływ na poprawę wybijałości, a w szczególności na właściwy rozpad masy wybitej. Kolejnymi pozytywnymi aspektami działania „rusztu koksowego” jest stabilizujące działanie na zawartość wilgoci w masie obiegowej.

Do niedawna wszystkie odlewnie żeliwa stosowały pył węglowy. Obecnie wiele z nich stosuje zastępcze materiały węglotwórcze. Proponowane są między innymi: polistyren, oleje alifatyczne, aromatyczne i nienasycone – najlepiej w mieszance z innymi materiałami zawierającymi węgiel, bitumy, odrębnie fabrykowany węgiel błyszczący (pirolityczny), antracyt, gilsonit, lignit, koks [7, 58, 69].

Materiałom będącym alternatywą dla pyłu węglowego stawia się obecnie wysokie wymagania. Materiał ten powinien [72]:

- być nieorganiczny,
- osiągać stabilność termiczną,
- odznaczać się długim okresem trwałości,
- redukować wrażliwość masy na wodę,
- poprawiać jakość powierzchni odlewów,

- ułatwiać oddzielenie masy od odlewu,
- poprawiać właściwości masy (opcjonalnie).

Zamienniki pyłu węglowego cechuje bardzo mała ilość produktów rozpadu pozostających w masie oraz wyeliminowanie konieczności zwiększania dodatku wody, co ma miejsce w przypadku stosowania pyłu węglowego. Najwięcej problemów wiąże się z postacią występowania tych dodatków. Większość z nich to materiały sypkie o dużym stopniu dyspersji, które podczas transportu, przesywania, składowania czy dozowania powodują ryzyko eksplozji lub samozapłonu. Istotną wadą jest także trudniejsze równomierne rozproszczenie w masie. Składowanie materiałów sypkich w silosach może prowadzić do tworzenia się brył i utrudniać proces dozowania [7, 68, 69].

Wiele firm światowych zajmujących się przygotowaniem i dostawą bentonitu do odlewni od lat pracuje nad doborem zamienników pyłu węglowego w masach formierskich. Jako przykład alternatywy dla pyłu węglowego można podać produkt firmy Hüttenes – Albertus o nazwie handlowej Carbofluid. Carbofluid jest substytutem dla pyłu węglowego i innych sypkich nośników węgla błyszczącego i uwzględnia wszystkie wymagania środowiskowe. Wyeliminowano ryzyko samozapłonu i eksplozji. Dodatkowo zredukowano zapylenie w odlewni. Przez dodatek specjalnego komponentu poprawiona została płynność i tzw. „otwarcie” bentonitu. Poprzez wybór specjalnych materiałów można wyraźnie obniżyć ilość szkodliwych substancji, które powstają w procesie zalewania. Carbofluid daje możliwość tworzenia węgla błyszczącego w ilości 12 - 25% (8 – 20 kg/t żeliwa). Może występować również w formie koncentratu o możliwości tworzenia węgla błyszczącego ok. 50% (2 – 10 kg/t żeliwa) [56, 68].

W celu określenia ilości materiału, jaką trzeba dodać do masy, aby wydzielała się ilość węgla błyszczącego równoważna tej, która wydziela się z pyłu węglowego można posłużyć się zależnością [7]:

$$M_z = \frac{M_d \cdot WB_d}{WB_z}$$

$M_z$  – ilość materiału zastępczego [%],

$M_d$  – ilość dotychczas dodawanego materiału [%],

$WB_d$  – zdolność do tworzenia węgla błyszczącego materiału dotychczas stosowanego [%],

$WB_z$  – zdolność do tworzenia węgla błyszczącego materiału zastępczego [%].

Jako alternatywę dla pyłu węgla kamiennego proponuje się grafit. Grafit działa pozytywnie na poprawę właściwości wytrzymałościowych i płynność masy. Kombinacja skrobia + grafit ten efekt jeszcze wzmacnia. Zastosowanie skrobi, której głównym składnikiem jest  $\alpha$ -D glukoza (polimer), wpływa pozytywnie na proces wiązania, plastyczność masy formierskiej oraz zmniejszenie osypliwości formy. Jednakże wzrost zawartości skrobi lub innych polimerów rozpuszczalnych w wodzie zwiększa gazotwórczość formy. Wzrasta ryzyko wad odlewów. Oznacza to, że przy stosowaniu dodatków należy zachować ostrożność. Grafit i zeolit<sup>4</sup> są droższe, jednakże małe ilości masy zużytej o niskiej zawartości szkodliwych substancji stwarzają możliwości jej ponownego wykorzystania, w szczególności pyłu z odpylania (z filtrów). Masa wykazuje lepsze właściwości, co wpływa pozytywnie na jakość powierzchni odlewów. Jednocześnie istnieje możliwość oszczędności na składowaniu odpadów. Wykorzystanie systemu bez pyłu węglowego przynosi korzyści w odniesieniu do ochrony środowiska. Zanieczyszczenie powietrza i powierzchni hali może być zredukowane o 50-95% [58, 69, 72].

Polepszenie jakości powierzchni odlewów i obniżenie skłonności do przypaleń masy można osiągnąć stosując makrokryształiczny grafit, opracowany przez firmę S&B Minerals (Niemcy) – technologia ENVIBOND. Wysokowartościowy makrokryształiczny grafit redukuje siły tarcia między ziarnami piasku. Materiał formierski wykazuje niższe zapotrzebowanie na wodę, lepszą płynność, proces tworzenie węgla błyszczącego następuje szybciej, a twardość formy jest bardziej równomierna. Zastosowanie bentonitu z grafitem prowadzi do porównywalnych wartości zagęszczalności przy mniejszym dodatku wody do masy. Przy porównywalnej zagęszczalności zawartość wody obniża się o 0,2 – 0,3%. Mniej wody w masie oznacza mniejszą ilość utleniającej pary wodnej, co obniża zapotrzebowanie na węgiel błyszczący [15, 69].

---

<sup>4</sup> Zeolity – obszerna grupa uwodnionych glinokrzemianów szkieletowych Na, Ca, Ba, Sr, K, Mn, Mg, w których w wolnych kanałach strukturalnych występują cząsteczki wody (tzw. woda zeolitowa) oraz kationy jedno i dwuwartościowe [73]

## **2. Charakterystyka procesu produkcyjnego odlewni oraz stacji przygotowania mas (SPM)**

Odlewnia, dla której wykonywano badania jest firmą zaprojektowaną i wybudowaną z przeznaczeniem do produkcji wstawek klocków hamulcowych stosowanych w kolejnictwie.

### **2.1. Opis procesu produkcyjnego w odlewni**

Do wytopu żeliwa wykorzystywane są dwa żeliwiaki o średnicy  $D = 1000$  mm pracujące przemiennie. Formy wykonane są na dwóch automatach formierskich „Disamatic 2013” duńskiej firmy DISA, przystosowanych do wytwarzania form bezskrzynkowych o wymiarach 600 x 430 mm. Odlewy są produkowane na dwóch równoległych liniach formowania i zalewania.

Automaty zasilane są masą formierską ze zbiorników umieszczonych nad nimi, skąd masa podawana jest za pomocą dozowników taśmowych do komory strzałowej. Po wystrzeleniu masy następuje jej dodatkowe hydrauliczne sprasowanie między dwoma płytami modelowymi o pionowej płaszczyźnie podziału.

Rdzenie wkładane są do formy automatycznie za pomocą urządzenia Disacore, jednak do uchwytu przystawki rdzeniowej podaje się je ręcznie. W uchwytach przystawki rdzenie utrzymywane są pneumatycznie na zasadzie podciśnienia. Urządzenie do transportu form składa się, z przenośnika taśmowego i pneumatycznego przepychacza dociskanego do bocznych płaszczyzn form.

Zalewanie form odbywa się automatycznie. Napełnianie form sygnalizowane jest przez pojawienie się płynnego metalu w przelewach formy, na które skierowana jest fotokomórka przerywająca podawanie ciekłego metalu do formy. Automat zasilany jest ciekłym metalem z bębnowej kadzi pośredniej o pojemności 3 ton.

Proces krzepnięcia i studzenia form trwa 18 – 23 minut, po czym formy spadają z przenośnika taśmowego na schodkowe kraty wibracyjne, na których następuje oddzielenie odlewów od masy formierskiej i wybicie rdzeni. Krata schodkowa o długości 7 metrów ma za zadanie w maksymalnym stopniu oddzielić masę formierską i rdzeniową od odlewów oraz możliwie dokładne pokruszenie brył masy. Przesiana przez kratę masa wraca układem przenośników taśmowych do stacji przygotowania mas

formierskich. Wybite odlewy podawane są z krat przenośnikiem siatkowym do oczyszczarki bębnowej.

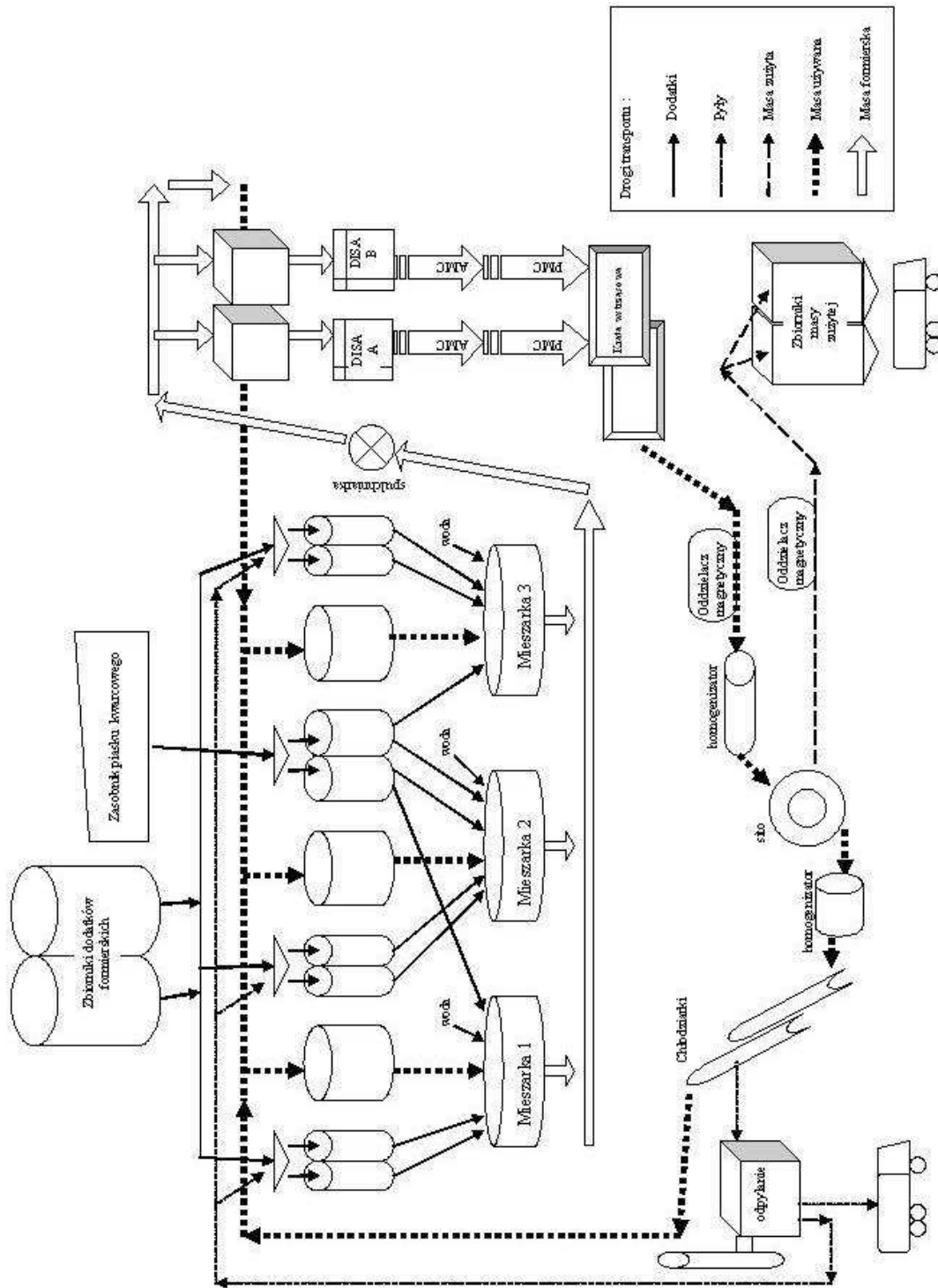
Rdzenie do produkcji odlewów hamulcowych wykonywane są na strzelarkach firmy GISAG. Rdzenie o objętości powyżej 0,2 dm<sup>3</sup> wykonywane są z mas ze szkłem wodnym utwardzonym za pomocą CO<sub>2</sub>. Rdzenie drobne i średnie o objętości poniżej 0,2 dm<sup>3</sup> wykonywane są z mas z żywicami syntetycznymi utwardzanymi w procesie gorącej rdzennicy, tzw. proces hot - box.

Wystarczającym zabiegiem wykańczającym dla klocków i wystawek hamulcowych jest oczyszczanie w oczyszczarce bębnowej wyposażonej w głowice rzutowe. Zastosowanie oczyszczarki bębnowej połączonej ze śrutowaniem pozwala nie tylko na dostateczne oczyszczenie powierzchni odlewów, ale również na odłamanie układów wlewowych. Tylko niewielka ilość odlewów (ok. 10 - 15%) wymaga poprawek i wykończenia na szlifierce lub wiertarce.

## **2.2. Opis stacji przygotowania mas formierskich (SPM) z systemem suchego odpylania**

Stacja przygotowania mas formierskich (SPM) zapewnia utrzymanie ustabilizowanych właściwości masy formierskiej. Masa używana jest w znacznym stopniu przegrzana z uwagi na dużą ilość metalu w formie w stosunku do ilości masy formierskiej. Podstawę stacji stanowią 3 mieszarki pobocznicowe o pojemności 500 dm<sup>3</sup> każda wraz z kompletnym wyposażeniem oraz zespół zasobników na masę używaną, piasek, pył węglowy i bentonit. Obecnie stosuje się mieszankę bentonitowo-węglową w miejsce pyłu węglowego i bentonitu. Całość powiązana jest urządzeniami dozującymi i transportowymi.

Na rysunku 8 przedstawiono schemat obiegu masy formierskiej w odlewni.



Rys. 8. Schemat obiegu masy formierskiej w odlewni

Wybita masa formierska podawana jest zespołem przenośników taśmowych do sita wielobocznego. Przed sitem zainstalowane są dwa oddzielacze elektromagnetyczne (taśmowy i bębnowy) odseparowujące części metalowe do pojemnika na złom, który zwracany jest do magazynu dobowego wsadu metalowego. Dla rozdrabniania większych kawałków masy przed sitem zainstalowana jest kruszarka udarowa młotkowa.

Masa przesiana przez sito podawana jest do zasobników masy używanej za pomocą dwóch szeregowo ustawionych chłodziarek elewatorowych typu Cooleveyer i układu przenośników taśmowych ze zgarniaczami. Odpady z sita wielobocznego podawane są krótkim poprzecznym przenośnikiem taśmowym na przenośnik masy zużytej. Przed zasobnikami masy używanej umieszczony jest jeden oddzielacz elektromagnetyczny, mający na celu usunięcie kawałków metalu, które mogły pozostać w zbrylonej masie formierskiej. Chłodziarki elewatorowe podłączone są do sieci systemu odpylania poprzez cyklon, w którym zatrzymują się większe cząstki pyłu.

Masa używana podawana jest ze zbiorników do wagi z dozownikiem taśmowym. Bezpośrednio do dozownika wagowego podawane są w odpowiednich proporcjach mieszanka bentonitowo-węglowa i świeży piasek. Woda podawana jest bezpośrednio do mieszarki. Przygotowana masa formierska przekazywana jest z mieszarek na zespół przenośników taśmowych, którymi jest transportowana do zbiorników nad automatami formierskimi. W miarę potrzeby część masy może być kierowana do specjalnego zbiornika, z którego podawana jest do dozownika komorowego i pneumatycznie transportowana do zbiorników masy na formiarni ręcznej.

Transport świeżego piasku i mieszanki bentonitowo-węglowa odbywa się pneumatycznie ze zbiorników okresowych do zbiorników dobowych. Wszystkie punkty pylenia stacji podłączone są do systemu suchego odpylania. Zastąpił on mniej skuteczną instalację mokrego odpylania. Powstający podczas mokrego odpylania szlam kierowany był do specjalnych osadników z perforowanym dnem, w których odbywał się proces odsączania. Uzyskany osad po osiągnięciu odpowiedniej wilgotności wywożony był na składowisko odpadów.

System suchego odpylania Keller o mocy 75 kW składa się z dwóch cyklonów oraz filtra tkaninowego typu Jet – Set 357/77-K o wydajności 60000 m<sup>3</sup>/h. Odpylanie odbywa się za pośrednictwem wentylatora typu 100/450/4/K o mocy silnika 75 kW i obrotach 1480 obr./min., wytwarzającym ciśnienie 3600 N/m<sup>2</sup>. Pyły pochodzące

z cyklonów zawracane są do masy używanej, natomiast pyły z filtra tkaninowego składowane w specjalnych workach. Instalacja suchego odpylania obejmuje transport wybitej masy oraz stację przerobu i przygotowania masy formierskiej, w której skład wchodzi homogenizatory, sito, chłodziarki i mieszarki. Krata do wybijania odlewów oraz linia zalewnia form podłączona jest do oddzielnego systemu odpylania.

### **2.3. Wymagania stawiane materiałom wyjściowym i masie formierskiej w odlewni**

Odlewnia żeliwa, w której przeprowadzono badania zajmuje się wykonywaniem klocków hamulcowych dla kolejnictwa. Od gotowego wyrobu wymaga się przede wszystkim dobrej odporności na ścieranie. Wymagania odbiorców pozwalają na określenie wymagań jakościowych w stosunku do materiałów stosowanych w procesie produkcyjnym, w tym głównie piasku kwarcowego, bentonitu i pyłu węglowego.

Wymagane parametry piasku kwarcowego stosowanego do sporządzania masy formierskiej wg PN-77/H-11001Ł:

- $\text{SiO}_2$  - 96% min,
- lepiszcze - 0,5% max,
- węglany - 0,5% max,
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,1% max,
- jednorodność - 75%,
- temperatura spiekania - 1400°C,
- frakcja główna - 0,16/0,20/0,32,
- oznaczenie gatunku - 2K.

Wymagane parametry dla bentonitu stosowanego do sporządzania masy formierskiej przeznaczonej do formowania na automacie Disamatic wg BN-77/4021-10:

- montmorillonit - 75% min.,
- woda - 8% max,
- węglany - 2 % max.

Wymagane parametry dla pyłu węglowego stosowanego do sporządzania masy formierskiej przeznaczonej do formowania na automacie Disamatic wg BN-77/4021-09:

- węgiel błyszczący – 8 - 12%,
- części lotne - 30 - 40 %,

- wilgotność - 2% max,
- popiół - 4 % max,
- siarka - 0,8% max,
- zawartość ziaren powyżej 0,21 mm - 10% max.

Technologia formowania pod wysokimi naciskami stawia zaostrome wymagania masom formierskim. Dotyczy to szczególnie stabilizacji właściwości mas formierskich na poziomie odpowiednim dla metody wykonywania form i rodzaju modelu przeznaczonego do formowania.

Zalecane właściwości technologiczne masy:

- zagęszczalność  $Z = 35 - 45\%$ ,
- wytrzymałość na ściskanie  $R_c^w = 0,12 - 0,18 \text{ MPa}$ ,
- wilgotność  $W = 4,0 - 6,0\%$ ,
- przepuszczalność  $P = 100 - 190 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$ .

W odlewni stosuje się mieszankę bentonitu z pyłem węglowym o nazwie handlowej Kormix 75 (75% bentonit i 25% nośnik węgla) firmy Zębiec.

## Tezy i cele pracy

Analiza danych literaturowych, badania wstępne oraz rozważania własne autora o korzyściach płynących z ponownego wykorzystania pyłów z odpylania instalacji przerobu mas z bentonitem pozwoliły na postawienie następujących tez pracy:

- 1. Pyły z odpylania stacji przerobu mas, w oparciu o pełną analizę jakościową i ilościową, mogą stanowić cenny i pełnowartościowy materiał do sporządzania mas z bentonitem jako częściowy zamiennik świeżych składników (bentonitu i pyłu węglowego) pozwalający na produkcję odlewów spełniających wymagania jakościowe i nie stanowią zagrożenia dla środowiska.*
- 2. Metodę spektroskopii w podczerwieni można wykorzystać do oceny jakości bentonitu i pyłów z odpylania stacji przerobu mas oraz do badania zmian zachodzących w masach formierskich w podwyższonej temperaturze.*

Teoretyczne i praktyczne uzasadnienie wyżej wymienionych tez zostanie przedstawione w części badawczej. A zatem celem pracy jest:

1. Identyfikacja strukturalna, morfologiczna i fizykochemiczna pyłów oddzielonych w systemach suchego odpylania formiemi i stacji sporządzania mas (SPM), przy wykorzystaniu nowoczesnych metod badawczych,
2. Porównanie właściwości wychwyconych substancji pyłowych z właściwościami wyjściowymi składników masy,
3. Wskazanie możliwości zagospodarowania pyłów z suchego odpylania stacji przerobu mas z bentonitem poprzez:
  - zawrócenie części wychwyconych pyłów do procesu technologicznego w trakcie odświeżania masy używanej,
  - sporządzanie mieszanek bentonitu z pyłami,
  - granulację pyłów w celu ich łatwiejszego transportu i składowania.
4. Ocena wpływu dodatku pyłów do masy z bentonitem na jakość powierzchni odlewów i środowisko.

## Zakres pracy

W celu udowodnienia przedstawionych w poprzednim rozdziale tez pracy zrealizowano następujący zakres badań:

### **I. Badania strukturalne, morfologiczne i fizykochemiczne pyłów z odpylania stacji przerobu mas z bentonitem przy wykorzystaniu nowoczesnych metod badawczych.**

A. Analiza chemiczna pyłów i mas.

B. Analiza składu granulometrycznego pyłów i mas.

C. Badania strukturalne w podczerwieni (FTIR):

- badanie struktury podstawowych składników mas formierskich z bentonitem oraz pyłów,
- zmiany zachodzące w bentonicie pod wpływem temperatury.

D. Rentgenowska analiza fazowa.

E. Badania morfologii powierzchni z zastosowaniem mikroskopu skaningowego.

### **II. Opracowanie sposobów zagospodarowania pyłów z odpylania stacji przerobu mas z bentonitem.**

A. Dodatek pyłów do odświeżania masy

A.1. Obliczenie teoretycznej ilości dodatku pyłu do masy formierskiej.

A.2. Wpływ dodatku pyłów do masy formierskiej z bentonitem na:

- właściwości technologiczne i wytrzymałościowe mas,
- jakość powierzchni odlewów,
- wpływ na środowisko.

B. Sporządzanie mieszanek bentonitu z pyłami.

C. Granulowanie pyłów.

## **CZĘŚĆ BADAWCZA**

Masy formierskie z bentonitem tracą część swoich właściwości wiążących po zalaniu ciekłym metalem. Proces ten wiąże się z dezaktywacją bentonitu pod wpływem wysokiej temperatury. W masie powstaje pewna ilość pyłu, który należy usunąć z względu na jego niekorzystne działanie. Niekorzystny wpływ pyłu zawartego w masie przejawia się przede wszystkim obniżeniem przepuszczalności oraz koniecznością stosowania większej ilości bentonitu w procesie odświeżania.

Pyły wychwycone przez urządzenia odpylające mogą różnić się składem i właściwościami [74]. Zależy to przede wszystkim od miejsca ich powstawania. Dlatego najkorzystniejszym rozwiązaniem technicznym jest stosowanie oddzielnych instalacji odpylających dla różnych stanowisk pracy. Dzięki temu pyły można łatwiej zagospodarować.

Wskazanie najbardziej korzystnego ze względów technicznych, ekologicznych i ekonomicznych, sposobu zagospodarowania pyłów z suchego odpylania mas z bentonitem wymaga przeprowadzenia szeregu badań podstawowych.

W niniejszej pracy szczególny nacisk skierowano na wykorzystanie nowoczesnych metod badawczych. Pozwalają one na określenie składu chemicznego badanych substancji, ich struktury i właściwości. Dzięki nim, już w początkowej fazie badań można przeprowadzić wstępną weryfikację materiałów i wskazać dalsze kierunki badań.

Wyniki badań laboratoryjnych nie zawsze znajdują swoje potwierdzenie w warunkach rzeczywistych w odlewni. Ze względu na złożoność procesu produkcyjnego w odlewni mogą wystąpić różnego rodzaju zakłócenia, które nie zawsze można przewidzieć lub odtworzyć w sposób sztuczny w laboratorium. Dlatego też przeprowadzono dodatkowo próby w warunkach półprzemysłowych i przemysłowych oraz badania wpływu proponowanych zmian na środowisko.

### 3. Charakterystyka chemiczna i granulometryczna pyłów i mas formierskich

#### 3.1. Określenie ilości i składu odciąganych pyłów ze stacji przerobu mas z bentonitem

W celu ustalenia optymalnych warunków odpylania stacji przerobu mas z bentonitem należy odpowiednio dobrać parametry tego procesu. Zbyt duża intensywność odpylania może powodować nadmierne straty cennych składników (bentonit i pył węglowy) z masy. Natomiast niedostateczne odpylenie powodowałoby obecność nadmiernej ilości pyłów w masie, co pogarsza jej właściwości technologiczne (np. przepuszczalność), a tym samym może wpływać negatywnie na jakość odlewów.

W pierwszym etapie badań określono ilości odciąganych pyłów przy różnych nastawach mocy wentylatora instalacji odpylającej stację przerobu mas. Wykonano 5 prób (czas trwania każdej próby przy określonej nastawie wentylatora wynosił 1 tydzień). Parametry urządzeń odpylających podczas prób zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Parametry urządzeń odpylających stację przerobu mas w czasie pobierania próbek pyłów

Oznaczenie pyłu	Nastawa wentylatora, %	Nastawa przepustnic na poszczególnych urządzeniach, % przepływu			
		Chłodziarka 1 (rurociąg Ø 710 mm)	Chłodziarka 2 (rurociąg Ø 710 mm)	Odciąg znad taśm (rurociąg Ø 406 mm)	Odciąg znad taśm (rurociąg Ø 600 mm)
P1	70	15	25	25	35
P2	80	15	25	25	35
P3	90	15	25	25	35
P4*	90	18	18	25	39
P5	100	15	25	25	35

\* zdtawione chłodziarki

W tabeli 3 przedstawiono ilości wychwytywanych pyłów z instalacji odpylającej przy różnej nastawie wentylatora [75], a w tabeli 4 podstawowe parametry masy formierskiej w czasie pobierania próbek pyłów.

Tabela 3. Ilości wychwyconych pyłów przy różnej intensywności odpylania stacji przerobu mas [75]

Oznaczenie pyłu	Nastawa wentylatora, %	Ilość wychwyconych pyłów, Mg	Produkcja odlewów, Mg	Wskaźnik ilości pyłów kg pyłów/Mg odlewów
P 1	70	12,31	426,6	29,1
P 2	80	8,65	346,3	25,0
P 3	90	8,38	299,7	28,0
P 4*	90	12,11	340,3	35,6
P 5	100	9,13	378,0	24,2

\* zdławione chłodziarki

Tabela 4. Parametry masy formierskiej w czasie pobierania pyłów

Oznaczenie pobieranego pyłu	Parametry masy			
	Zakres temperatury, °C	Średnia temperatura masy, °C	Zakres wilgotności, %	Średnia wilgotność masy, %
P 1	30 – 52	39,2	4,00 – 4,80	4,35
P 2	27 – 45	36,2	3,80 – 4,80	4,31
P 3	18 – 40	33,5	4,00 – 5,00	4,54
P 4	27 – 51	37,2	4,20 – 4,80	4,56
P 5	33 – 53	43,0	3,80 – 4,80	4,41

Wyniki prób przedstawione w tabeli 3 i 4 pokazują, że na proces odpylania masy formierskiej z bentonitem w warunkach przemysłowych wpływa wiele zmiennych. Z tabeli 3 wynika, że wahania temperatury masy dochodziły nawet do 25°C, zmiany wilgotności dochodziły do 1%. Średnie wartości temperatury w trakcie całego okresu pobierania danego rodzaju pyłu wykazują różnice kilku stopni Celsjusza. Przy najniższej średniej temperaturze uzyskiwano pył P3, przy najwyższej pył P5. Na uwagę zasługuje fakt, że wilgotność mas podczas pobierania wszystkich pyłów była na podobnym poziomie. Połączenie wysokiej temperatury masy i niskiej wilgotności może decydować o ilości i składzie odciąganych w danej chwili pyłów. Dominujący wpływ na ilość odciąganych pyłów ma jednak rozdział mocy na urządzenia odpylające. Przy zdławionych chłodziarkach uzyskano dużą ilość pyłu, a wilgotność masy była wówczas największa. Zdławienie chłodziarek skutkuje skierowaniem większej mocy odpylającej na wyciągi znajdujące się nad przenośnikami taśmowymi.

### 3.2. Charakterystyka chemiczna pyłów

Kolejnym etapem badań pyłów wychwyconych przez urządzenia odpylające stację przerobu mas formierskich z bentonitem było wykonanie analiz chemicznych. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 5 (dla porównania zamieszczono także dane dla mieszanki Kormix 75 produkcji ZGH Zębiec stosowanej w odlewni jako dodatek do mas oraz dla mieszanki Ecosil produkcji firmy Süd – Chemie).

Tabela 5. Charakterystyka pyłów z odpylania, mieszanki Kormix 75 i mieszanki Ecosil [76, 77]

Parametr badany	Oznaczenie próbki						
	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	K <sup>1</sup>	E <sup>2</sup>
Wilgotność względna, W [%]	5,07	4,95	3,78	3,16	1,68	6,38	6,45
Zawartość węglanów, CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> [%]	1,94	1,96	1,87	1,50	1,71	2,09	2,69
Zawartość montmorylonitu, M [%]	27,64	20,16	20,81	21,46	21,46	51,22	60,12
Straty prażenia, D [%]	27,28	23,46	24,87	22,06	23,90	31,24	30,00
Zawartość krzemionki [%]	52,5	56,5	55,9	62,0	57,1	48,4	23,5
pH	9,35	9,30	9,48	9,47	9,33	9,43	9,85
Przewodnictwo elektrolityczne, [mS/ cm]	1,09	1,08	0,75	1,03	1,11	0,63	1,8
Wskaźnik pęcznienia, W <sub>p</sub> [cm <sup>3</sup> ]	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	8,5	16,00
Zdolność do tworzenia węgla błyszczącego, [%]	0,41	0,28	0,30	0,42	0,42	2,43	1,53

<sup>1</sup> *Kormix* – mieszanka bentonitowo – węglowa firmy Zębiec

<sup>2</sup> *Ecosil* – mieszanka bentonitowo – węglowa firmy Süd - Chemie

*n.b.* - nie badano

W tabeli 6 podano zawartość metali ciężkich w badanych próbkach pyłów oraz materiałach wyjściowych do sporządzania masy z bentonitem. Oznaczenie metali ciężkich wykonano metodą ICP w oparciu o normę PN-EN ISO 11885: 2001 po mineralizacji wodą królewską w mineralizatorze mikrofalowym.

Tabela 6. Zawartość metali ciężkich w pyłach oraz surowcach do sporządzania masy (w przeliczeniu na kg suchej masy)

Badany składnik	Zawartość w próbce, (mg/kg.s.m.)						
	Piasek kwarcowy	Kormix 75	P1	P2	P3	P4	P5
Cd	0,13	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Zn	11,12	33,50	58,08	55,59	53,61	52,22	63,00
Pb	2,96	12,52	19,55	15,81	16,60	15,44	17,67
Cu	7,81	22,55	39,60	30,80	29,55	27,98	29,00
Fe	657	11000	10846	10706	11056	10722	11667
Mn	8,49	326,3	369,2	362,1	383,4	441,6	360,9
Ni	0,91	4,86	6,89	6,65	6,36	5,32	7,52
Cr	1,45	33,28	36,86	31,02	33,21	35,16	34,99

W oparciu o przeprowadzone badania można sformułować następujące wnioski:

- ✓ Analiza chemiczna wykazała, że największą zawartość montmorillonitu miał pył P1, a najmniejszą pył P2;
- ✓ Największe straty prażenia (najwyższa zawartość części palnych) wykazywał pył P1, a najmniejsze pył P4;
- ✓ Wszystkie pyły posiadały odczyn zasadowy (pH w zakresie 9,3 – 9,5) i porównywalny z odczynem stosowanej mieszanki bentonitowo – węglowej (pH = 9,43);
- ✓ Słabo alkaliczny charakter badanych pyłów pozwala na stosowanie go jako dodatku do mas z bentonitem, nie powodując dezaktywacji bentonitu i pogorszenia właściwości masy [59];
- ✓ Najmniejsze przewodnictwo elektrolityczne spośród pobranych pyłów wykazuje pył P3 i jest ono porównywalne z przewodnictwem mieszanki Kormix 75. Przewodnictwo elektrolityczne pozostałych pyłów jest zbliżone i wynosi około 1 mS/cm;
- ✓ Badane pyły wykazują porównywalną zdolność do tworzenia węgla błyszczącego, ale kilkakrotnie mniejszą niż mieszanki bentonitowo – węglowe;
- ✓ We wszystkich pobranych próbkach pyłów stwierdzono zbliżone zawartości metali ciężkich w porównaniu do mieszanki Kormix 75. Największy wzrost zawartości wystąpił dla Zn i Cu;
- ✓ Pyły zawierają największe ilości żelaza (około 11000 mg/kg s.m.) oraz manganu (około 400 mg/kg s.m.), ale uzyskane wartości są porównywalne z zawartością tych metali w mieszance bentonitowo – węglowej Kormix 75.

### 3.3. Badania chemiczne mas formierskich, z których pochodziły poszczególne pyły

Badaniom chemicznym poddano również masy (MF 1 – MF 5), przy odpylaniu których pobierano próbki pyłów P1 – P5. Wyniki analiz przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Analiza chemiczna mas formierskich, z których pobrano próbki pyłów

Parametr badany	Próbka masy				
	MF 1	MF 2	MF 3	MF 4	MF 5
Wilgotność względna, W [%]	3,31	2,78	3,11	2,59	4,01
Lepiszczce całkowite, L <sub>C</sub> [%]	13,28	13,46	10,91	14,61	12,61
Lepiszczce nieaktywne, L <sub>NA</sub> [%]	3,30	3,20	2,67	3,10	3,02
Lepiszczce aktywne, L <sub>A</sub> [%]	9,98	10,26	8,24	11,51	9,59
Straty prażenia, D [%]	5,76	5,66	5,08	5,92	5,48
Zawartość montmorylonitu, M [%]	8,45	8,13	6,83	7,80	7,48

W tabeli 8 przedstawiono wyniki badań chemicznych masy używanej (MZ) (przed odświeżeniem) stosowanej w okresie pobierania próbek pyłów.

Tabela 8. Wyniki badań mas używanych (MZ) w okresie, w którym pobierano próbki pyłów

Parametr badany	Próbka masy				
	MZ 1	MZ 2	MZ 3	MZ 4	MZ 5
Wilgotność względna, W [%]	0,78	0,77	1,46	0,63	1,67
Lepiszczce całkowite, L <sub>C</sub> [%]	11,68	11,76	10,78	11,47	10,61
Lepiszczce nieaktywne, L <sub>NA</sub> [%]	2,75	2,58	2,80	2,52	2,74
Lepiszczce aktywne, L <sub>A</sub> [%]	8,93	9,18	7,99	8,95	7,87
Straty prażenia, D [%]	5,18	5,04	5,08	5,44	5,02
Zawartość montmorylonitu, M [%]	5,85	6,50	6,18	5,53	5,53

W tabeli 9 przedstawiono wyniki badań masy odświeżonej (MO) z końca okresu, w którym pobierano próbkę danego pyłu.

Tabela 9. Wyniki badań mas odświeżonej (MO) z końca okresu, w którym pobierano próbki pyłu

Parametr badany	Próbka masy		
	MO 1	MO 2	MO 3
Wilgotność względna, W [%]	3,47	3,61	3,16
Lepiszczce całkowite, L <sub>C</sub> [%]	13,24	12,71	10,91
Lepiszczce nieaktywne, L <sub>NA</sub> [%]	3,17	3,12	3,10
Lepiszczce aktywne, L <sub>A</sub> [%]	10,07	9,59	7,81
Straty prażenia, D [%]	5,90	5,56	5,78
Zawartość montmorylonitu, M [%]	8,13	7,48	8,13

Masy stosowane w odlewni wykazywały dużą stabilność w zakresie składu chemicznego (porównując masy z początku i końca okresu pobierania próbek pyłów).

Masa używana (przed odświeżeniem) wykazywała około 0,5% mniejsze straty prażenia i nawet do 2,27% mniejszą zawartość montmorillonitu w stosunku do masy odświeżonej.

### 3.4. Analiza składu granulometrycznego pyłów

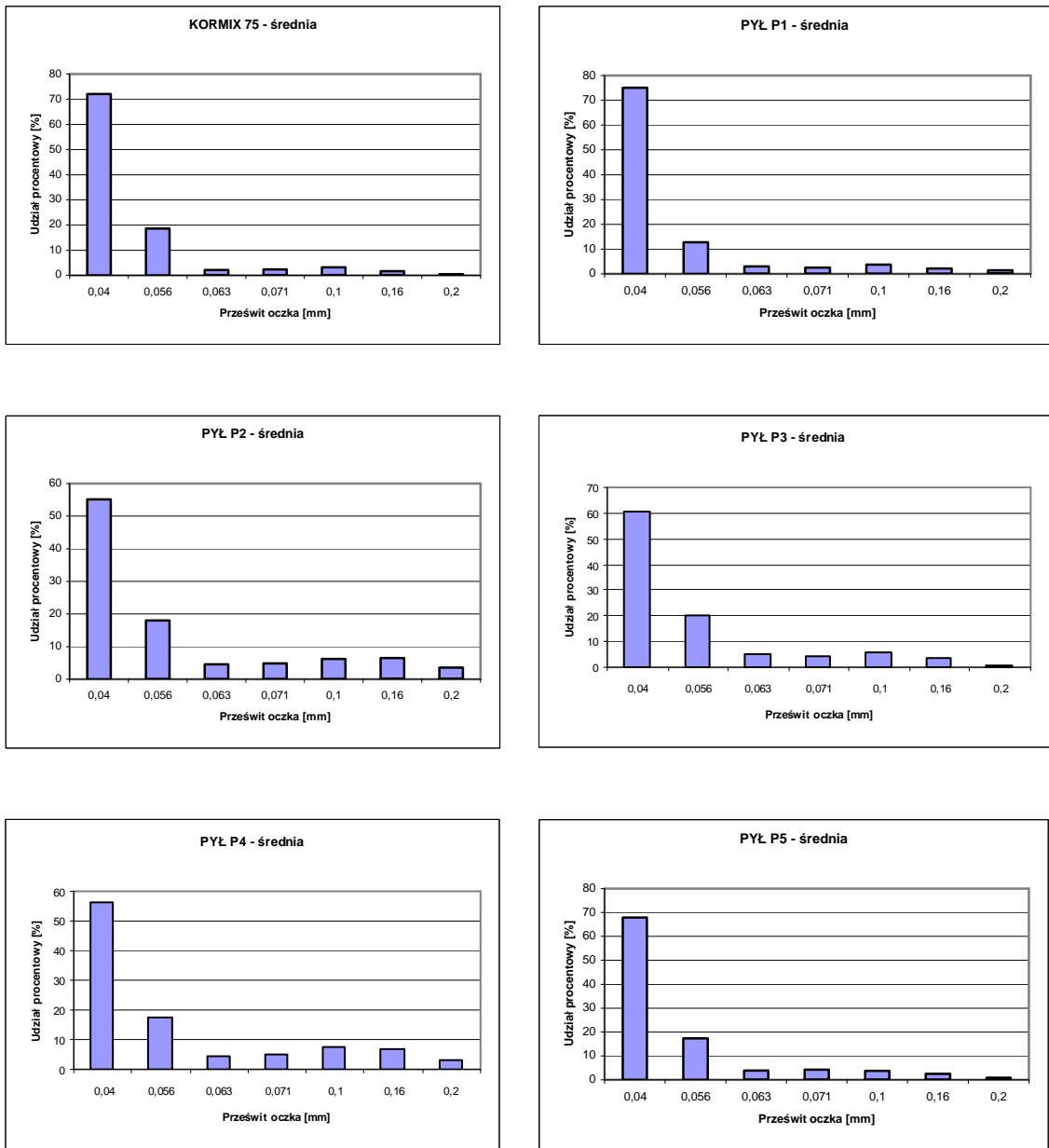
Do następnego etapu badań należało określenie składu granulometrycznego pyłów. W tabeli 10 przedstawiono wyniki analizy sitowej dla mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 oraz próbek pyłów (P1, P2, P3, P4 i P5).

Tabela 10. Analiza składu ziarnowego mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 oraz poszczególnych pyłów (wyniki uśrednione) [78]

nr sita	Udział danej frakcji, %					
	Kormix 75	pył P1	pył P2	pył P3	pył P4	pył P5
0,040	72,05	75,05	55,1	60,25	56,2	67,85
0,056	18,6	12,7	18,0	20,15	17,7	17,35
0,063	2,10	3,00	4,50	5,30	4,45	3,85
0,071	2,25	2,40	4,75	4,45	5,05	4,20
0,10	3,05	3,60	6,10	5,75	7,10	3,65
0,16	1,55	2,00	6,30	3,30	6,60	2,35
0,20	0,30	1,25	3,35	0,75	2,95	0,70

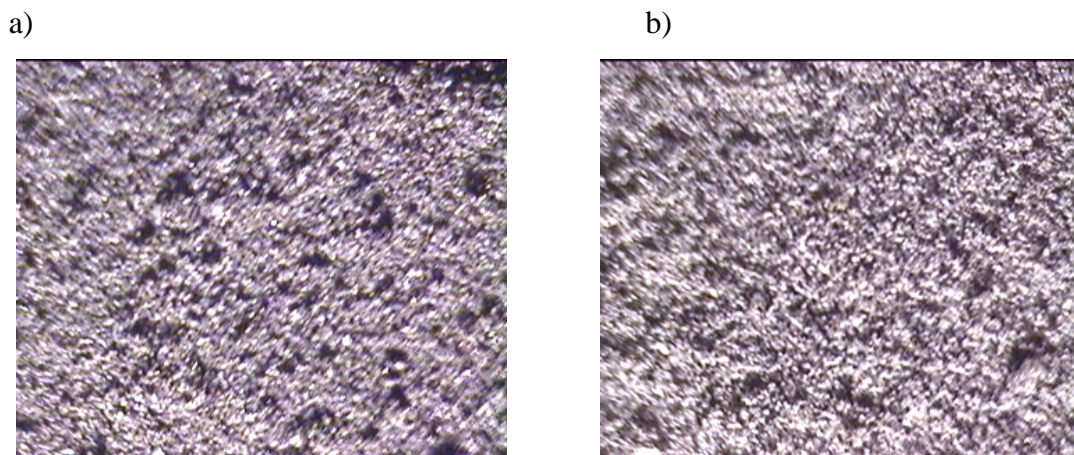
Wszystkie badanie próbki posiadały tą samą frakcję główną 0,040/0,056/0,063. Zmianie ulegał tylko udział procentowy frakcji drobniejszych w stosunku do frakcji grubszych. Najwięcej frakcji drobnej miał pył P1, co może wskazywać, że w pyle tym dominuje bentonit i pył węglowy. W miarę wzrostu mocy urządzeń odpylających, wzrasta również udział frakcji grubszej pochodzącej od krzemionki.

Na rysunku 9 przedstawiono graficznie skład ziarnowy badanych próbek.



Rys. 9. Graficzne przedstawienie składu ziarnowego mieszanki bentonitowo-węglowej Kormix 75 i pyłów

Na rysunku 10 pokazano obraz mikroskopowy pyłu P2 i mieszanki Kormix 75 .



Rys. 10. Zdjęcia mikroskopowe pyłu P2 (a) i mieszanki Kormix 75 (b) przy powiększeniu 20×

### 3.5. Analiza składu granulometrycznego mas formierskich

Kolejnym etapem badań było wykonanie analizy ziarnowej mas. Jako MZ oznaczono masę używaną bezpośrednio po wybiciu (z końca okresu, w którym pobierano próbkę pyłu). Masa MF to masa używana (wybita) poddana procesowi nawilżania, natomiast masa MO to masa odświeżona.

W tabeli 11 przedstawiono analizę ziarnową mas używanych MF.

Tabela 11. Analiza ziarnowa mas używanych (MF), z których pochodziły próbki pyłu

Nominalny wymiar oczka sita, mm	Oznaczenie masy				
	MF1	MF2	MF3	MF4	MF 5
1,60	0,02	0,00	1,29	0,10	1,62
0,80	0,26	0,31	0,78	0,48	1,29
0,63	1,12	1,38	1,98	1,65	2,53
0,40	14,93	<b>16,41</b>	<b>20,27</b>	<b>16,67</b>	<b>23,09</b>
0,32	<b>15,19</b>	<b>15,22</b>	<b>17,23</b>	<b>15,17</b>	<b>17,35</b>
0,20	<b>39,80</b>	<b>40,00</b>	<b>39,58</b>	<b>38,75</b>	<b>35,76</b>
0,16	<b>15,83</b>	14,29	11,83	14,33	10,68
0,10	8,61	7,69	4,64	8,42	5,01
0,071	1,28	1,71	0,95	1,40	0,59
0,056	1,14	0,93	0,46	1,33	0,75
denko	1,83	2,07	0,99	1,69	1,33
Fracja główna	0,32/0,20/ 0,16	0,40/0,32/ 0,20	0,40/0,32/ 0,20	0,40/0,32/ 0,20	0,40/0,32/ 0,20
Wskaźnik jednorodności	70,82	71,63	77,08	70,59	76,20
Stopień jednorodności	Mało jednorodny	Mało jednorodny	Mało jednorodny	Mało jednorodny	Mało jednorodny
Średnia wielkość ziarna $d_t$ , mm	0,25	0,26	0,29	0,26	0,31

W tabeli 12 zamieszczono analizę ziarnową mas używanych MZ przed odświeżeniem, a w tabeli 25 analizę ziarnową mas odświeżonych (MO).

Tabela 12. Analiza ziarnowa masy używanej (MZ)

Nominalny wymiar oczka sita, mm	Oznaczenie masy				
	MZ1	MZ2	MZ3	MZ4	MZ 5
1,60	0,00	0,05	0,89	0,14	1,02
0,80	0,40	0,33	1,01	0,42	1,01
0,63	1,23	1,28	1,81	1,24	2,55
<b>0,40</b>	<b>16,04</b>	<b>15,88</b>	<b>18,40</b>	<b>15,69</b>	<b>24,76</b>
<b>0,32</b>	<b>15,04</b>	<b>15,16</b>	<b>16,01</b>	<b>14,92</b>	<b>18,50</b>
<b>0,20</b>	<b>40,99</b>	<b>40,31</b>	<b>38,86</b>	<b>39,03</b>	<b>35,32</b>
0,16	14,62	14,76	13,47	14,54	10,21
0,10	7,66	7,80	6,29	9,10	4,57
0,071	1,65	1,33	1,27	2,17	0,90
0,056	0,79	1,19	0,73	1,00	0,44
denko	1,58	1,21	1,27	1,75	0,73
Fracja główna	0,40/0,32/ 0,20	0,40/0,32/ 0,20	0,40/0,32/ 0,20	0,40/0,32/ 0,20	0,40/0,32/ 0,20
Wskaźnik jednorodności	72,17	71,35	73,27	69,64	78,58
Stopień jednorodności	Mało jednorodny	Mało jednorodny	Mało jednorodny	Mało jednorodny	Mało jednorodny
Średnia wielkość ziarna $d_L$ , mm	0,26	0,26	0,28	0,25	0,30

Tabela 13. Analiza ziarnowa masy odświeżonej (MO)

Nominalny wymiar oczka sita, mm	Oznaczenie masy		
	MO1	MO2	MO3
1,60	0,29	0,05	0,39
0,80	0,64	0,64	0,72
0,63	1,88	1,84	1,50
<b>0,40</b>	<b>17,74</b>	<b>18,74</b>	<b>15,90</b>
<b>0,32</b>	<b>15,73</b>	<b>15,96</b>	<b>14,78</b>
<b>0,20</b>	<b>39,42</b>	<b>39,34</b>	<b>40,33</b>
0,16	13,40	13,46	14,72
0,10	6,92	6,08	7,66
0,071	1,43	1,46	1,62
0,056	0,88	0,66	0,83
denko	1,64	1,79	1,55
Fracja główna	0,40/0,32/ 0,20	0,40/0,32/ 0,20	0,40/0,32/ 0,20
Wskaźnik jednorodności	72,91	74,04	71,01
Stopień jednorodności	Mało jednorodny	Mało jednorodny	Mało jednorodny
Średnia wielkość ziarna $d_L$ , mm	0,27	0,27	0,26

Wszystkie masy charakteryzują się dużą jednorodnością składu ziarnowego:

- frakcja główna: 0,40/0,32/0,20;
- średnia wielkość ziarna  $d_L$  wynosi od 0,25 do 0,31 mm.

Głównym zadaniem odpylania jest wyeliminowanie drobnych frakcji pyłu, powstającego głównie w wyniku działania wysokiej temperatury na poszczególne składniki masy. Zbyt intensywne odpylanie powoduje, że usuwane są cenne składniki masy formierskiej, czyli aktywny bentonit i pył węglowy.

Pył uzyskiwany przy nastawie wentylatora 70% (pył P1) zawiera najwięcej montmorylonitu i wykazuje największe straty prażenia (ma najwięcej dodatków zawierających węgiel), czyli z masy usuwana jest większa ilość frakcji lekkich (montmorillonit i pył węglowy), a mniej frakcji ciężkiej (krzemionki). Zmieniając nastawę wentylatora do 80 – 90% proporcje te ulegają odwróceniu. Powyższe wnioski potwierdzają również badania zawartości krzemionki w pyłach: pyły P2 i P3 mają około 4% większą ilość krzemionki niż pył P1.

Przedstawione wyniki badań wskazują, że najbardziej ekonomiczne jest stosowanie nastawy wentylatora na poziomie 80 – 90% w instalacji suchego odpylania stacji przerobu mas. Wychwycone wówczas pyły (P2 i P3) zawierają najmniej montmorillonitu, wykazują najmniejsze straty prażenia i mają najmniejszą zdolność do tworzenia węgla błyszczącego. Straty cennych składników są więc najmniejsze.

***Na podstawie uzyskanych wyników do dalszych badań wybrano pył P2 pozyskany przy nastawie wentylatora 80%.***

## **4. Badania fizykochemiczne z zastosowaniem nowoczesnych metod badawczych**

### **4.1. Spektroskopia w podczerwieni (FTIR)**

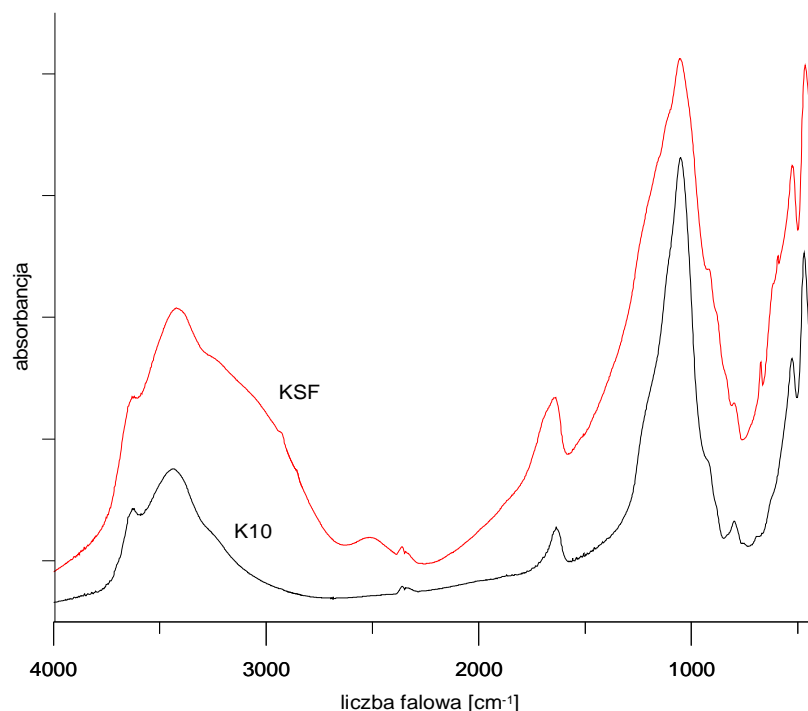
Spektroskopia w podczerwieni jest szeroko stosowaną metodą identyfikacji i oceny struktury związków organicznych i nieorganicznych. Znalazła swoje zastosowanie również w badaniach minerałów gliniastych, w tym montmorillonitu.

W tym rozdziale zostaną przedstawione i opisane wyniki badań strukturalnych podstawowych składników mas formierskich z bentonitem oraz gotowych mas.

Badania wykonano w Katedrze Inżynierii Procesów Odlewniczych WO AGH przy użyciu spektrometru FTIR Excalibur 3000 ze standardowym detektorem DTGS. Wszystkie badania prowadzono z wykorzystaniem techniki transmisyjnej. Widma wykonywano przy zdolności rozdzielczej  $4\text{ cm}^{-1}$ , w zakresie liczb falowych  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $400\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.1.1. Badania strukturalne montmorillonitu K10 i KSF**

Na rysunku 11 przedstawiono widmo montmorillonitu K10 oraz montmorillonitu KSF (katalizatory bentonitowe firmy Süd – Chemie [41]).



Rys. 11. Widma FTIR montmorillonitu KSF i K10

W strukturze obu minerałów można wyróżnić pasma charakterystyczne montmorillonitu. A mianowicie pasma  $3620\text{ cm}^{-1}$  i  $3698\text{ cm}^{-1}$ , które przypisuje się drganiom rozciągającym wiązań Al-OH i Si-OH [79, 80].

Absorpcja przy  $3620\text{ cm}^{-1}$  i  $915\text{ cm}^{-1}$  jest typowa dla dioktaedrycznych smektytów z wysoką ilością Al w oktaedrach [32, 81 - 84]. Pasma odpowiadające liczbie falowej  $3428\text{ cm}^{-1}$  to drganie rozciągające strukturalnych grup H-O-H [81, 83, 85 - 88].

Rozmycie strukturalnych pasm -OH jest efektem występowania w minerale kilku grup strukturalnych. Szerokie pasmo z obszarem przy maksimum ok.  $3400\text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym -OH wody zawartej w przestrzeni międzypakietowej, natomiast nakładające się deformacyjne drgania zginające przy  $1640\text{ cm}^{-1}$  – grupie -OH w wodzie zaadsorbowanej [79, 80, 82, 83, 85, 86, 87, 89, 90, 91].

Położenie pasma dla wiązań wody w obszarze drgań rozciągających lub zginających jest charakterystyczne dla tworzenia silnych lub słabych wiązań wodorowych między H-O-H. Wzrost wytrzymałości wiązania wodorowego między cząsteczkami wody towarzyszy przesunięciu drgania rozciągającego w kierunku niższych liczb falowych, natomiast drgań zginających – w kierunku wyższych. Im

silniejsze jest wiązanie, tym mniejsza energia jest wymagana, aby wystąpiło drganie rozciągające [86].

Można wnioskować, że im więcej wody znajduje się w warstwie międzypakietowej, tym silniejsza jest struktura montmorillonitu.

Najmocniejsze pasmo przy około  $1040\text{ cm}^{-1}$  przypisuje się drganiom rozciągającym Si-O w płaszczyźnie, a  $529\text{ cm}^{-1}$  i  $467\text{ cm}^{-1}$  związane jest z drganiem zginającym Si-O, odpowiednio Si-O-Al i Si-O-Si. Pasma przy  $1115\text{ cm}^{-1}$  wskazuje na obecność drgań Si-O poza płaszczyznę. Pasma przy  $915\text{ cm}^{-1}$ ,  $875\text{ cm}^{-1}$  i  $844\text{ cm}^{-1}$  pochodzą od drgań zginających Al-Al-OH, Al-Fe-OH, Al-Mg-OH [32, 34, 36, 80, 81, 82, 85, 89, 92 - 96].

Spadek intensywności pasma absorpcyjnego przy  $520\text{ cm}^{-1}$  aktywowanego montmorillonitu wskazuje na możliwość migracji małej ilości jonów  $\text{Al}^{3+}$  z warstwy oktaedrycznej montmorillonitu (zmniejszona intensywność pasma Si-O-Al) [97].

Zestawienie pasm montmorillonitu K10 i KSF przedstawiono w tabeli 14.

Tabela 14. Zestawienie pasm dla montmorillonitu K10 i montmorillonitu KSF

Montmorillonit K10	Montmorillonit KSF	Element struktury	Uwagi
$3620\text{ cm}^{-1}$	$3620\text{ cm}^{-1}$	Al-OH i Si-OH	
$3440\text{ cm}^{-1}$	$3400\text{ cm}^{-1}$	H-O-H	
$1635\text{ cm}^{-1}$	$1646\text{ cm}^{-1}$	-OH	
$1050\text{ cm}^{-1}$	$1059\text{ cm}^{-1}$	Si-O	
$920\text{ cm}^{-1}$	$918\text{ cm}^{-1}$	AlAlOH	
$799\text{ cm}^{-1}$	$799\text{ cm}^{-1}$	Si-O	
$692\text{ cm}^{-1}$	$673\text{ cm}^{-1}$	Si-O-Si	Pasma $692\text{ cm}^{-1}$ b. słabe
$628\text{ cm}^{-1}$	$614\text{ cm}^{-1}$	Si-O-Al	Pasma $628\text{ cm}^{-1}$ b. słabe
-	$592\text{ cm}^{-1}$	-	
$526\text{ cm}^{-1}$	$522\text{ cm}^{-1}$	Si-O-Al	
$468\text{ cm}^{-1}$	$465\text{ cm}^{-1}$	Si-O-Si	

Budowa strukturalna badanych montmorillonitów K10 i KSF jest zbliżona. Można wyróżnić pasma charakterystyczne dla tej grupy minerałów pochodzące od wiązań -OH, Si-O, Al-Al-OH, Al-Fe-OH i Al-Mg-OH. Montmorillonit K10 ma dwa silne pasma pochodzące od wiązań -OH ( $3620\text{ cm}^{-1}$  i  $3440\text{ cm}^{-1}$ ), natomiast w montmorillonicie KSF szerokie pasmo w zakresie liczb falowych  $3600\text{ cm}^{-1}$  –  $2800\text{ cm}^{-1}$  wskazuje na obecność dodatkowych wiązań -OH z innymi pierwiastkami. Pasma średniej intensywności w widmie montmorillonitu KSF między  $700\text{ cm}^{-1}$  –  $530\text{ cm}^{-1}$  świadczą o obecności zanieczyszczeń lub domieszek innych minerałów. Wyraźnie

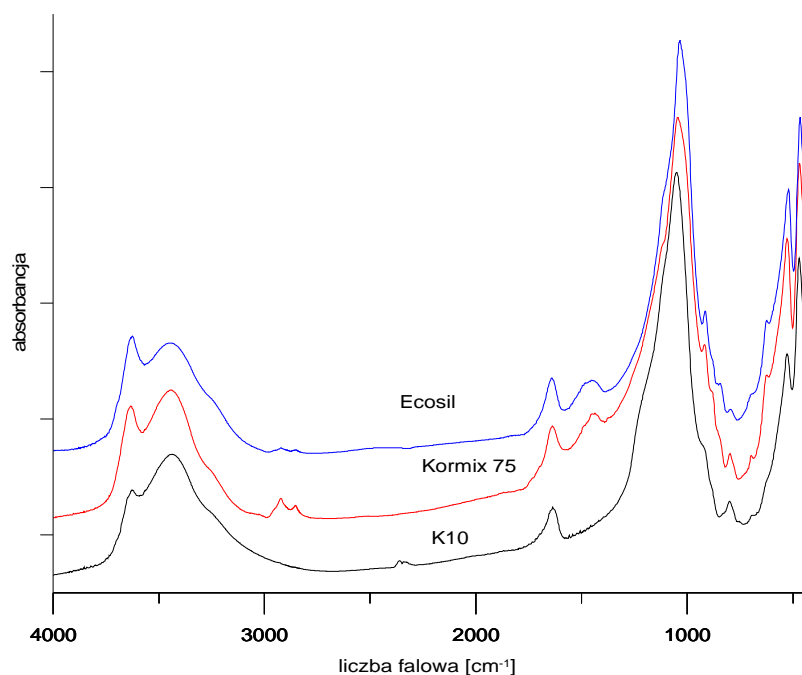
zarysowane w widmie montmorillonitu K10 słabe pasmo przy liczbie falowej około  $800\text{ cm}^{-1}$  wskazuje na zawartość niewielkich ilości krzemionki.

Trudno jest jednoznacznie wskazać, który z badanych montmorillonitów jest lepszy pod względem jakości. Z punktu widzenia przemysłu odlewniczego montmorillonit K10 wydaje się bardziej korzystny, gdyż zanieczyszczenie niewielką ilością krzemionki nie powinno wpłynąć na pogorszenie parametrów masy formierskiej z bentonitem.

#### 4.1.2. Badania strukturalne wybranych mieszanek bentonitowo - węglowych

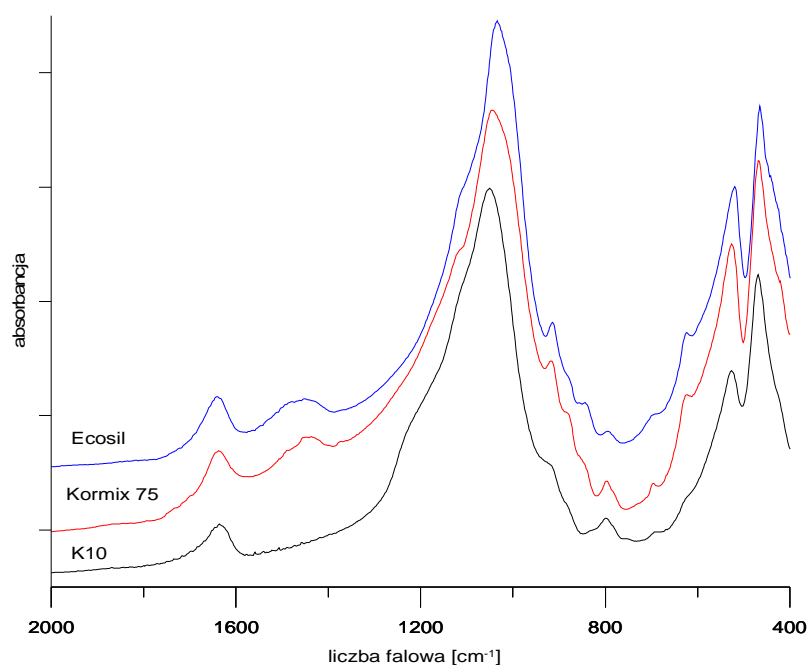
Do badań wykorzystano dwa rodzaje mieszanek bentonitowo - węglowych o nazwach handlowych Kormix 75 firmy Zębiec oraz Ecosil firmy Süd-Chemie. Widma mieszanek bentonitowo – węglowych zestawiono na rysunkach 12 i 13 w porównaniu z widmem montmorillonitu K10 w celu wychwycenia różnic strukturalnych.

Na rysunku 12 przedstawiono widma FTIR mieszanek bentonitowo – węglowych Kormix 75, Ecosil i montmorillonitu w całym badanym zakresie liczb falowych, a na rysunku 13 obszar z zakresu liczb falowych  $2000 - 400\text{ cm}^{-1}$ .



Rys. 12. Widmo FTIR mieszanki bentonitowo-węglowej Kormix 75, Ecosil oraz montmorillonitu K10

W zależności od kationów wypełniających międzywarstwy, pozycje i intensywności drgań, w tym szerokiego pasma w okolicy  $3400\text{ cm}^{-1}$  związanego z drganiem rozciągającym H-O-H będą zmodyfikowane. Gdy między warstwami znajdują się kationy  $\text{Mg}^{2+}$  pasmo drgania grup H-O-H występuje przy  $3348\text{ cm}^{-1}$ , a dla kationów  $\text{Ca}^{2+}$  przy  $3368\text{ cm}^{-1}$ . Jeżeli przestrzenie międzypakietowe wypełnione są kationami jednowartościowymi drgania te występują odpowiednio przy  $3387\text{ cm}^{-1}$  dla  $\text{Na}^+$  i przy  $3395\text{ cm}^{-1}$  dla  $\text{K}^+$ . Pasma  $3620\text{ cm}^{-1}$  pozostaje bez zmian. Poza tym, kationy znajdujące się w międzywarstwie decydują o ilości wody zaadsorbowanej między warstwy pakietów w smektytach [81].



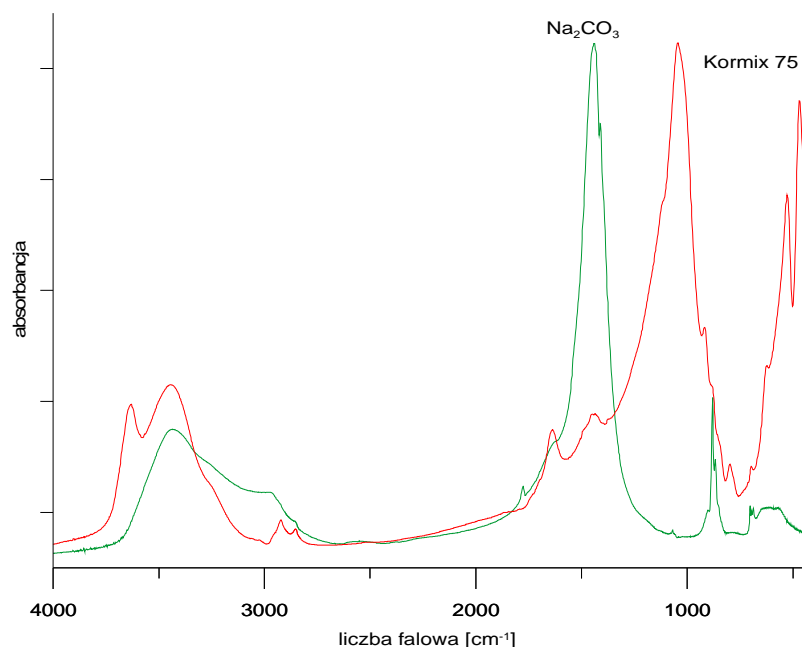
Rys. 13. Fragment widma FTIR mieszanek bentonitowo-węglowych Kormix 75, Ecosil oraz montmorillonitu K10 w zakresie liczb falowych  $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$

Poza pasmami związanymi z występowaniem grup OH w strukturze bentonitu można wskazać kilka dodatkowych obszarów świadczących o obecności wiązań Si-O. Dublet przy liczbie falowej  $797\text{ cm}^{-1}$  i  $778\text{ cm}^{-1}$  oraz pasmo  $470\text{ cm}^{-1}$  są charakterystyczne dla mikrokryształicznego  $\text{SiO}_2$  – wolnej krzemionki i związany jest z symetrycznymi drganiami rozciągającymi O-Si-O [90, 98 - 102]. Inni autorzy podają, że drganie przy liczbie falowej w okolicy  $470\text{ cm}^{-1}$  związane jest z wiązaniem Si-O-Si [36, 43, 85, 99].

Pojawienie się pasm absorpcyjnych w obszarach między  $640 - 680 \text{ cm}^{-1}$ ,  $960 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1120 \text{ cm}^{-1}$  wskazuje na obecność wiązań Si-O-Si w badanej próbce [99].

Widoczna różnica między bentonitem nieaktywowanym, a bentonitem aktywowanym zaznacza się w obszarze  $1300 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ . Obszar ten jest charakterystyczny dla jonów węglanowych. Aktywowany bentonit wykazuje dwa pasma przy  $1420$  i  $1480 \text{ cm}^{-1}$ . Piki te odpowiadają jonom węglanowym, ale mają różną koordynację. Poza tym uzyskuje się dodatkowe pasma absorpcyjne przy  $870 \text{ cm}^{-1}$  i  $690 \text{ cm}^{-1}$ , które odpowiadają absorpcji wolnego anionu węglanowego [97].

Na rysunku 14 przedstawiono widmo węglanu sodu i zestawiono go z widmem mieszanki bentonitowo-węglowej Kormix 75. Pokrywające się pasmo w okolicy liczby falowej  $1435 \text{ cm}^{-1}$  może świadczyć o pozostałościach jonów węglanowych zarówno z procesu aktywacji  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lub też wskazywać na domieszkę dolomitu i kalcytu [85, 103], co w znaczny sposób utrudnia pełną interpretację. Minerale te mają również dodatkowe pasmo w okolicy  $888 \text{ cm}^{-1}$  [103], znajdujące się w bliskim sąsiedztwie pasm charakterystycznych dla montmorillonitu. Domieszka innych minerałów, szczególnie węglanów i miki, ma wpływ na intensywność i pozycje odpowiednich pasm [95].



Rys. 14. Porównanie widm mieszanki bentonitowo-węglowej Kormix 75 z węglanem sodu

W widmie bentonitu może pojawić się dodatkowe pasmo przy  $793\text{ cm}^{-1}$  świadczące o obecności trydymitu [32, 94].

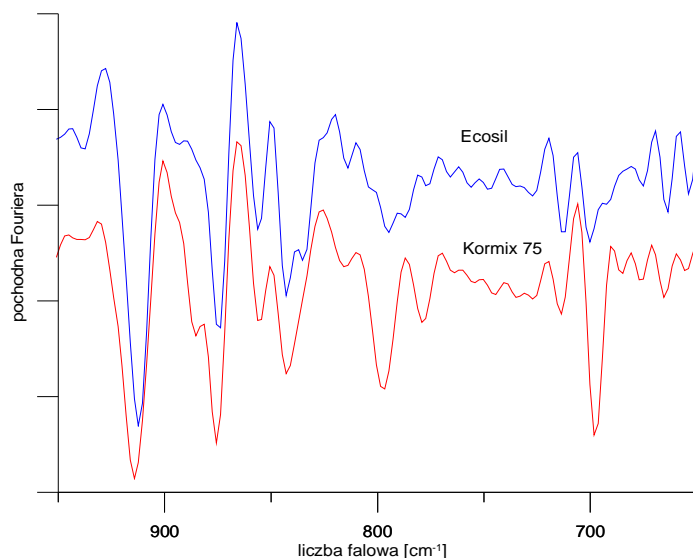
W tabeli 15 przedstawiono zestawienie pasm dla mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75, Ecosil oraz montmorillonitu K10.

Tabela 15. Zestawienie pasm dla mieszanek bentonitowo – węglowych Kormix 75 i Ecosil oraz dla montmorillonitu K10

Kormix 75	Ecosil	Montmorillonit K10	Element struktury
$3620\text{ cm}^{-1}$	3626	$3620\text{ cm}^{-1}$	Al-OH i Si-OH
$3440\text{ cm}^{-1}$	3448	$3440\text{ cm}^{-1}$	H-O-H
$1635\text{ cm}^{-1}$	1642	$1635\text{ cm}^{-1}$	-OH
1115	1113	-	Si-O
$1050\text{ cm}^{-1}$	1035	$1050\text{ cm}^{-1}$	Si-O
$920\text{ cm}^{-1}$	915	$920\text{ cm}^{-1}$	AlAlOH
877	875	-	AlFeOH
845	843	-	AlMgOH
797	794	$799\text{ cm}^{-1}$	Si-O
696	693	$692\text{ cm}^{-1}$	$\text{CO}_3^{2-}$
622	623	$628\text{ cm}^{-1}$	Si-O-Al
526	520	$526\text{ cm}^{-1}$	Si-O-Al
468	465	$468\text{ cm}^{-1}$	Si-O-Si

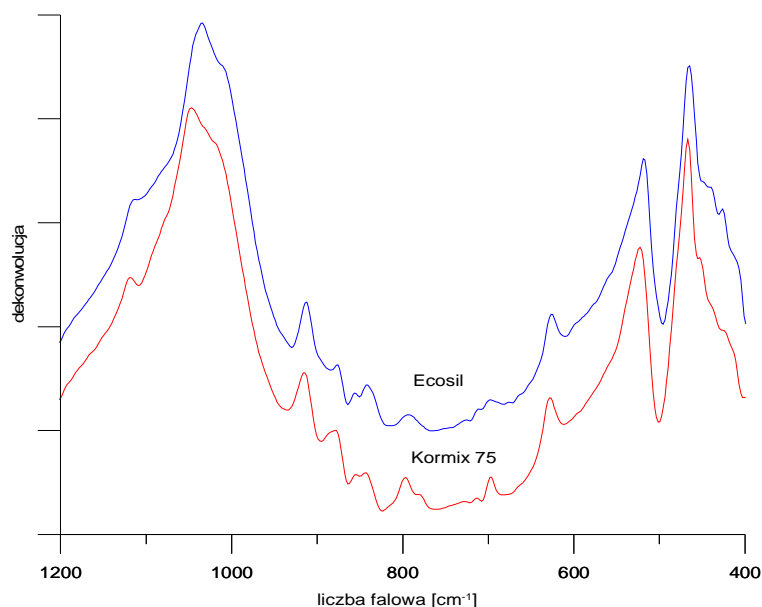
Wnikliwa analiza intensywności pasm w poszczególnych zakresach widm pozwala zauważyć istotne różnice. Mieszanka bentonitowo – węglowa Kormix 75 oraz Ecosil ma słabe pasmo w zakresie  $1113 - 1115\text{ cm}^{-1}$ . Pasma te nie są tak intensywne w widmie montmorillonitu K10. Znaczne różnice występują w zakresie  $900 - 800\text{ cm}^{-1}$ , charakterystycznym dla bentonitów. Pasma przy liczbie falowej  $843\text{ cm}^{-1}$  ma wyraźnie większą intensywność w przypadku mieszanki Ecosil niż Kormix 75 co może świadczyć o wyższej zawartości kationów  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ . Mieszanę Kormix 75 cechuje większa intensywność pasm przy liczbie falowej  $794\text{ cm}^{-1}$  i  $696\text{ cm}^{-1}$ , co wskazuje na wyższą zawartość krzemionki i wolnych anionów węglanowych.

Na rysunku 15 przedstawiono drugą pochodną dla widm badanych bentonitów. Intensywność pasm  $797\text{ cm}^{-1}$ ,  $778\text{ cm}^{-1}$  i  $696\text{ cm}^{-1}$  pozwala stwierdzić, że w mieszance Kormix 75 znajduje się więcej krzemionki niż w przypadku mieszanki Ecosil.



Rys. 15. Druga pochodna Fouriera dla mieszanek Kormix 75 i Ecosil w wybranym zakresie liczb falowych 1000 – 600  $\text{cm}^{-1}$

Dekonwolucja<sup>5</sup> widma mieszanki bentonitowo-węglowej Kormix 75 przedstawiona została na rysunku 16.



Rys. 16. Dekonwolucja fragmentu widma mieszanek Kormix i Ecosil w zakresie liczb falowych 1200 - 400  $\text{cm}^{-1}$

<sup>5</sup> Dekonwolucja – konwolucja i dekonwolucja czyli odwikływanie i zawikływanie sygnału; pozwala na wygładzenie danych oraz obróbkę sygnałów. Procedura dekonwolucji pozwala z szerokiego sygnału uzyskać wąski sygnał, czyli odwikłać sygnał. Można powiedzieć, że procedura konwolucji jest mnożeniem sygnału i odpowiedzi (lub całkowaniem sygnału z funkcją odpowiedzi) – natomiast procedura dekonwolucji jest działaniem odwrotnym, czyli dzieleniem sygnału przez funkcję odpowiedzi (lub różniczkowaniem) [104].

Drgania rozciągające charakterystyczne dla montmorillonitu gryp Si-O w płaszczyźnie i poza płaszczyznę występują odpowiednio przy  $1050\text{ cm}^{-1}$  i  $1118\text{ cm}^{-1}$ . W widmie pojawiają się pojedyncze pasma pochodzące od drgań zginających Al–Al–OH, Al–Fe–OH i Al–Mg–OH przy  $915\text{ cm}^{-1}$ ,  $875\text{ cm}^{-1}$ ,  $840\text{ cm}^{-1}$  [36, 94 - 96]. Należy jednak zaznaczyć, że pasmo przy  $915\text{ cm}^{-1}$  związane jest nie tylko z Al–Al–OH montmorillonitu, ale także z występowaniem kaolinitu [32]. Pasma związane z kaolinitem znajdują się także w okolicy  $540\text{ cm}^{-1}$  (Si–O–Al) i  $472\text{ cm}^{-1}$  (Si–O–Si) [85, 105].

Pasmo  $843\text{ cm}^{-1}$  może pochodzić od wiązania OH z  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Al}^{3+}$  [103], natomiast bardzo słabe pasmo między  $710 - 715\text{ cm}^{-1}$  widoczne dopiero po wykonaniu obróbki matematycznej widma wskazuje na obecność drgania Si-O rozciągającego i zginającego w płaszczyźnie dla kalcytu i dolomitu [103]. Pozwala również wyróżnić drgania przy  $960\text{ cm}^{-1}$ ,  $1000\text{ cm}^{-1}$ ,  $1170\text{ cm}^{-1}$  i  $1277\text{ cm}^{-1}$ , które związane są z drganiami gryp Si-O innych krzemianów, takich jak kaolinit czy illit [32, 81, 94].

Pasmo w okolicy  $620\text{ cm}^{-1}$  jest dość interesujące. Absorpcja w tym obszarze może świadczyć o wiązaniu Si-O–Al [84], ale również o występowaniu krystobalitu [106, 107]. Krystobalit jest wysokotemperaturową odmianą kwarcu, która powstaje w temperaturze około  $1470^\circ\text{C}$  [7] i przechodzi w niższej temperaturze w trydymit. Pozwala to wyeliminować krystobalit jako domieszkę znajdującą się w badanym bentonicie.

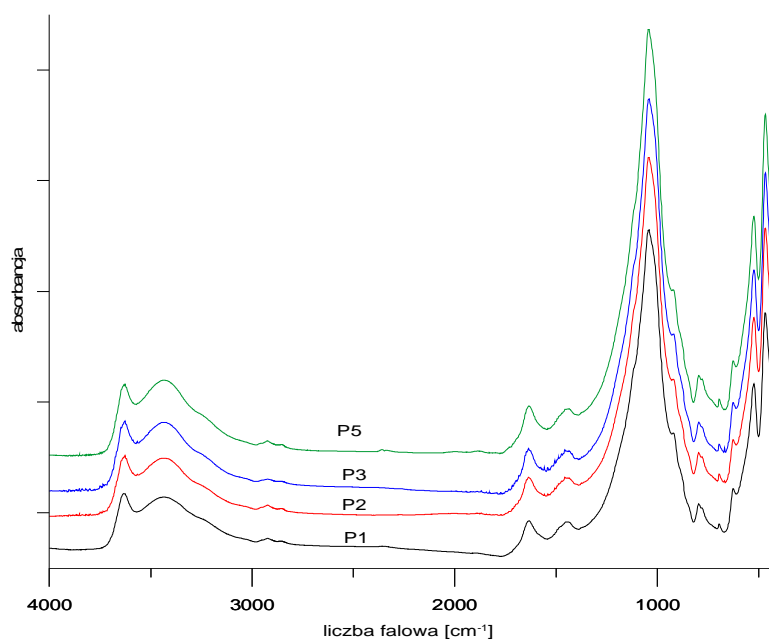
Absorpcja przy  $697\text{ cm}^{-1}$ , której intensywność jest większa dla mieszanki Kormix 75 niż dla mieszanki Ecosil, świadczy o występowaniu wiązania Si–O–Mg [84]. Przy liczbie falowej w okolicy  $529\text{ cm}^{-1}$  występuje silne pasmo pochodzące od Si-O–Al, gdzie Al występuje jako kation w warstwie oktaedrycznej [36, 43, 85].

Budowa strukturalna mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 nie odbiega w znaczący sposób od struktury mieszanki Ecosil. Zmiana intensywności pasm może wskazywać na niewielkie zróżnicowania w ilości poszczególnych składników.

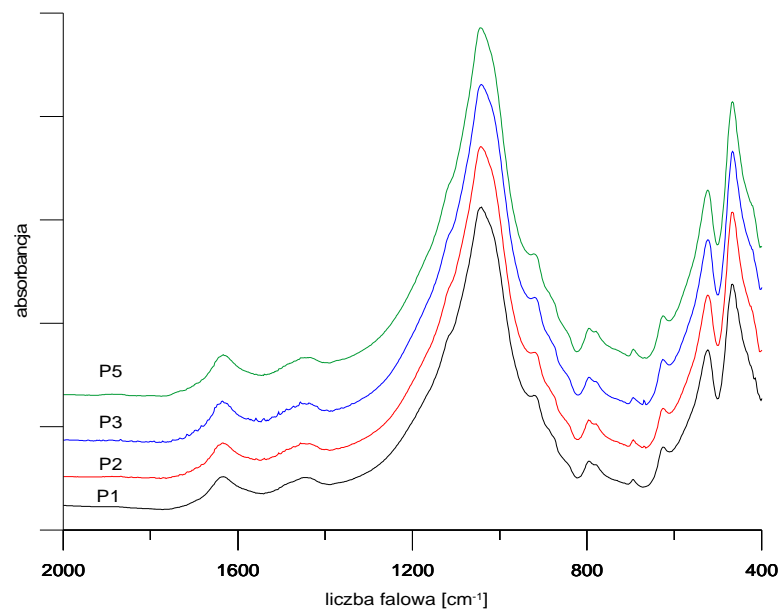
Otrzymane widma FTIR nie dają wiarygodnej odpowiedzi na pytanie, która z badanych mieszanek bentonitowo – węglowych ma więcej, a która mniej aktywnego bentonitu. Dotychczasowe wyniki badań pozwalają wskazać elementy struktury bentonitu i ocenić badany materiał pod względem jakościowym. Trwają dalsze badania nad wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni do analizy ilościowej.

#### 4.1.3. Badania strukturalne pyłów z suchego odpylania stacji przerobu mas z bentonitem

Analizę strukturalną w podczerwieni przeprowadzono również dla wybranych pyłów z odpylania stacji przerobu mas z bentonitem. Rysunek 17 ilustruje widma badanych pyłów w pełnym zakresie liczb falowych, natomiast rysunek 18 w zakresie  $2000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ .



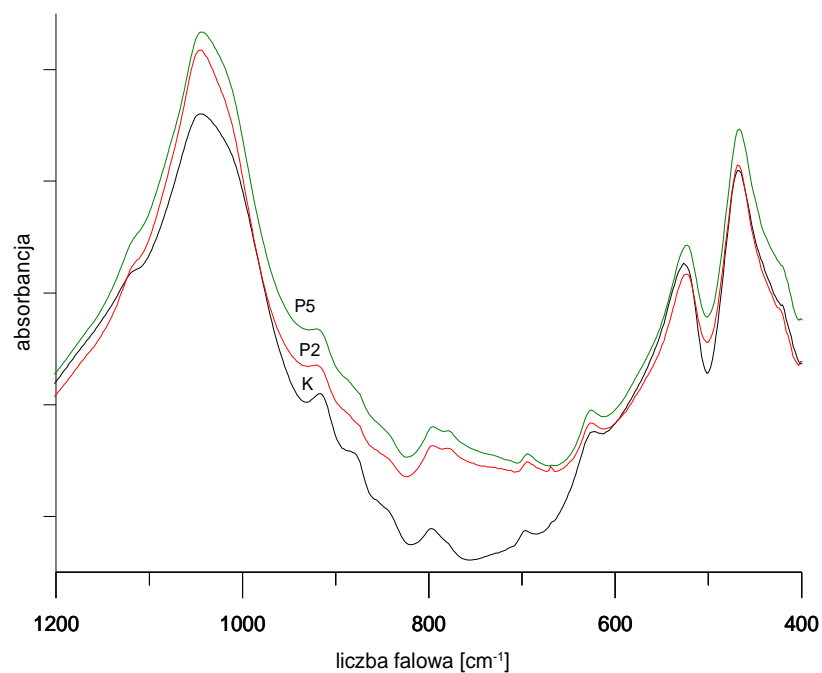
Rys. 17. Widma FTIR pyłów z suchego odpylania stacji przerobu mas z bentonitem w pełnym zakresie liczb falowych



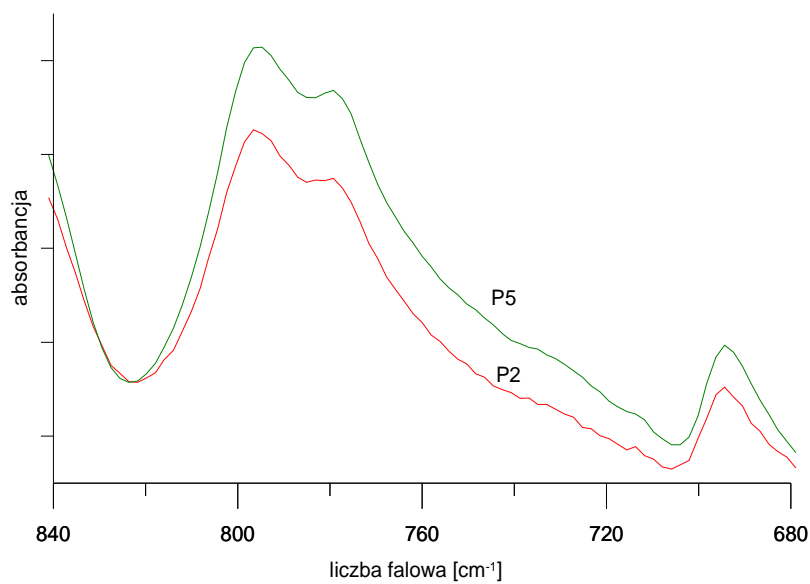
Rys. 18. Fragment widma FTIR pyłów z suchego odpylania stacji przerobu mas z bentonitem w zakresie liczb falowych 2000-400  $\text{cm}^{-1}$

Na podstawie widm przedstawionych na rysunkach 17 i 18 można mówić o bardzo zbliżonej strukturze poszczególnych pyłów. Najbardziej widoczne różnice można zauważyć dla pasma związanego z obecnością piasku kwarcowego tj.  $778 \text{ cm}^{-1}$ , gdyż ulega zmianie jego intensywność w stosunku do drugiego pasma charakterystycznego -  $797 \text{ cm}^{-1}$  [108].

Na rysunku 19 przedstawiono zestawienie widm dla mieszanki Kormix 75, pyłu P2 i P5. W widmach pyłów intensywność pasm  $915 \text{ cm}^{-1}$  (Al-Al-OH),  $875 \text{ cm}^{-1}$  (Al-Fe-OH) oraz  $840 \text{ cm}^{-1}$  (Al-Mg-OH) [36, 94, 95] wyraźnie maleje. Bardzo interesujące zmiany obserwuje się w obszarze liczb falowych  $680 - 800 \text{ cm}^{-1}$  (rys. 20). Występuje wyraźny wzrost intensywności pasma  $797 \text{ cm}^{-1}$ ,  $773 \text{ cm}^{-1}$  oraz  $696 \text{ cm}^{-1}$ . Intensywność tych pasm wskazuje na większą zawartość krzemionki w pyłe P5 [108, 109]. Postawione stwierdzenie zostało potwierdzone analizą chemiczną (tabela 5 – Charakterystyka pyłów z odpylania, mieszanki Kormix 75 i mieszanki Ecosil).



Rys. 19. Fragment widma FTIR mieszanki Kormix 75, pyłu P2 i P5 w zakresie liczb falowych 1200 – 400  $\text{cm}^{-1}$



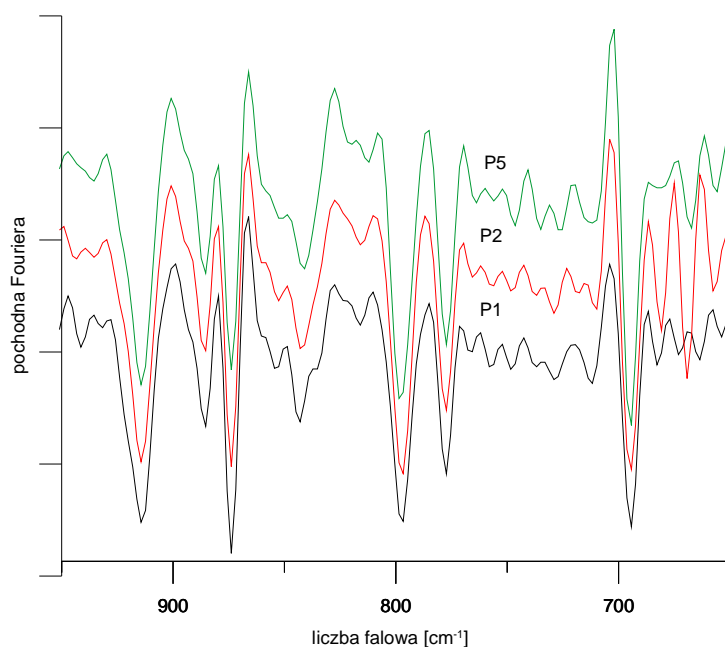
Rys. 20. Fragment widma FTIR pyłów P2 i P5 dla zakresu liczb falowych odpowiadających  $\text{SiO}_2$

W tabeli 16 przedstawiono zestawienie pasm dla mieszanki Kormix 75 i pyłu P2.

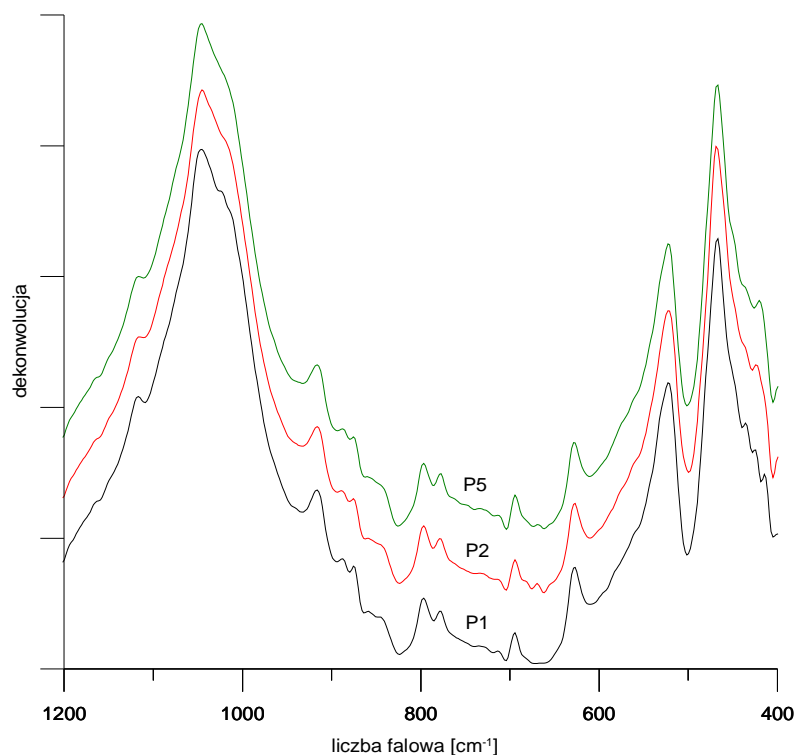
Tabela 16. Zestawienie pasm dla mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 i pyłu P2

Kormix 75	Pył P2	Element struktry
3620 cm <sup>-1</sup>	3620 cm <sup>-1</sup>	Al-OH i Si-OH
3440 cm <sup>-1</sup>	3440 cm <sup>-1</sup>	H-O-H
1635 cm <sup>-1</sup>	1633	-OH
1115	1115	Si-O
1050 cm <sup>-1</sup>	1040	Si-O
920 cm <sup>-1</sup>	920	AlAlOH
877	-	AlFeOH – b.słabe
845	-	AlMgOH – b.słabe
797	794	Si-O
-	778	Si-O
696	694	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
-	668	Si-O-Si
622	625	Si-O-Al
526	523	Si-O-Al
468	468	Si-O-Si

Obróbka matematyczna (druga pochodna, dekonwolucja) widm pyłów P1, P2 i P5 przedstawiona na rysunkach 21 i 22 potwierdza zależność intensywności pasm charakterystycznych krzemionki 797 cm<sup>-1</sup>, 773 cm<sup>-1</sup> i 696 cm<sup>-1</sup> od jej zawartości w poszczególnych pyłach.



Rys. 21. Fragment drugiej pochodnej Fouriera widm wybranych pyłów w zakresie liczb falowych 1000-600 cm<sup>-1</sup>



Rys. 22. Dekonwolucja fragmentu widma pyłu P1, P2 i P5 w wybranym zakresie liczb falowych

W pyłach P2 i P5 pojawia się słabe pasmo  $670\text{ cm}^{-1}$ , które może świadczyć o powstaniu dodatkowych wiązań Si-O-Si [99].

Pyły z odpylania stacji przerobu mas z bentonitem nie różnią się pod względem strukturalnym. Jak wykazały badania chemiczne, zawartość krzemionki w pyłach wiąże się z mocą urządzeń odpylających. Porównanie widm poszczególnych pyłów pozwala wstępnie określić, który z badanych pyłów ma większą, a który mniejszą zawartość  $\text{SiO}_2$  (piasku kwarcowego).

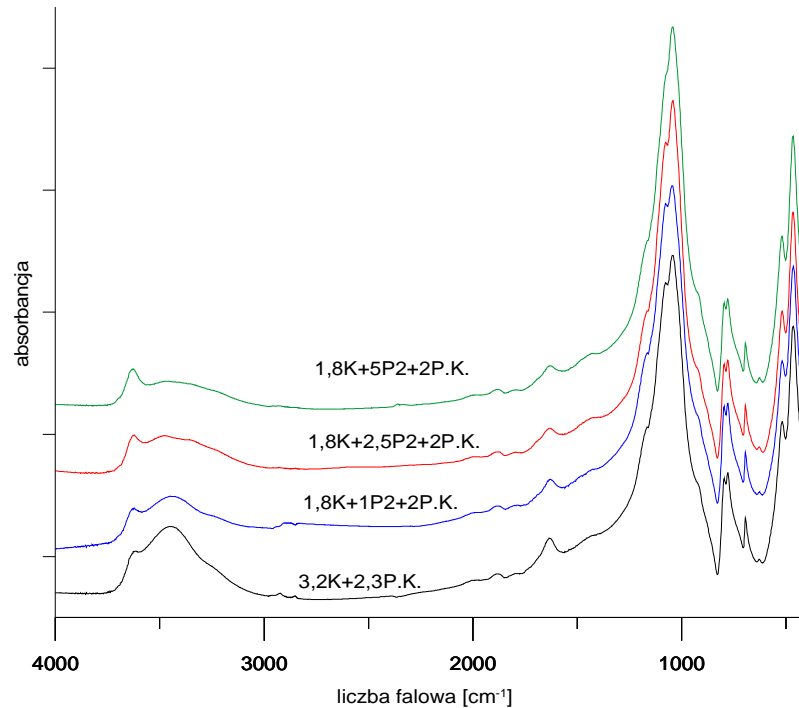
W przypadku pasm pochodzących od montmorillonitu różnice intensywności pasm charakterystycznych są bardzo małe, co na tym etapie badań wyklucza metodę spektroskopii w podczerwieni do ilościowego określania zawartości montmorillonitu w pyłach.

#### 4.1.4. Badania strukturalne mas formierskich

W poprzednim podrozdziale przedstawiono badania strukturalne poszczególnych składników mas formierskich z bentonitem oraz pyłów z suchego odpylania tych mas. Bardziej przydatne do celów praktycznych jest zachowanie się tych składników w układzie rzeczywistym tzn. w masach formierskich o określonym

składzie. Jednak analiza takiego układu jest już zdecydowanie bardziej złożona i niejednokrotnie utrudniona poprzez nakładanie się poszczególnych pasm.

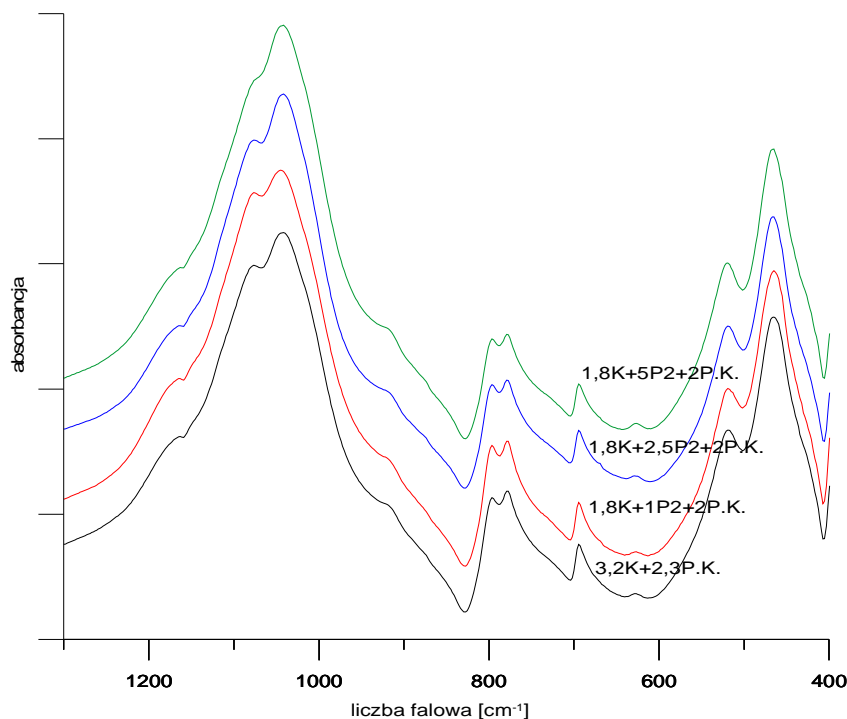
Przeprowadzono badania w podczerwieni mas z różną zawartością pyłu P2. Rysunki 23 i 24 ilustrują widma badanych mas. Skład masy był stały pod względem zawartości mieszanki bentonitowo - węglowej Kormix 75 i piasku kwarcowego. Zmianie ulegał tylko udział pyłu – od 1 cz.w. do 5 cz.w.



Rys. 23. Widma mas formierskich z różną zawartością pyłu oraz masy dotychczas stosowanej w odlewni

#### Objaśnienia do rysunków 23 i 24:

- $1,8 K + 5 P2 + 2 P.K.$  – używana masa formierska z dodatkiem 1,8 cz. w. mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75, 5 cz. w. pyłu P2 oraz 2 cz. w. piasku kwarcowego
- $1,8 K + 2,5 P2 + 2 P.K.$  – używana masa formierska z dodatkiem 1,8 cz. w. mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75, 2,5 cz. w. pyłu P2 oraz 2 cz. w. piasku kwarcowego
- $1,8 K + 1 P2 + 2 P.K.$  – używana masa formierska z dodatkiem 1,8 cz. w. mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75, 1 cz. w. pyłu P2 oraz 2 cz. w. piasku kwarcowego
- $3,2 K + 2,3 P.K.$  – masa używana z dodatkiem 3,2 cz. w. mieszanki Kormix 75 oraz 2,3 cz. w. piasku kwarcowego (dotychczas stosowany sposób odświeżania w odlewni)



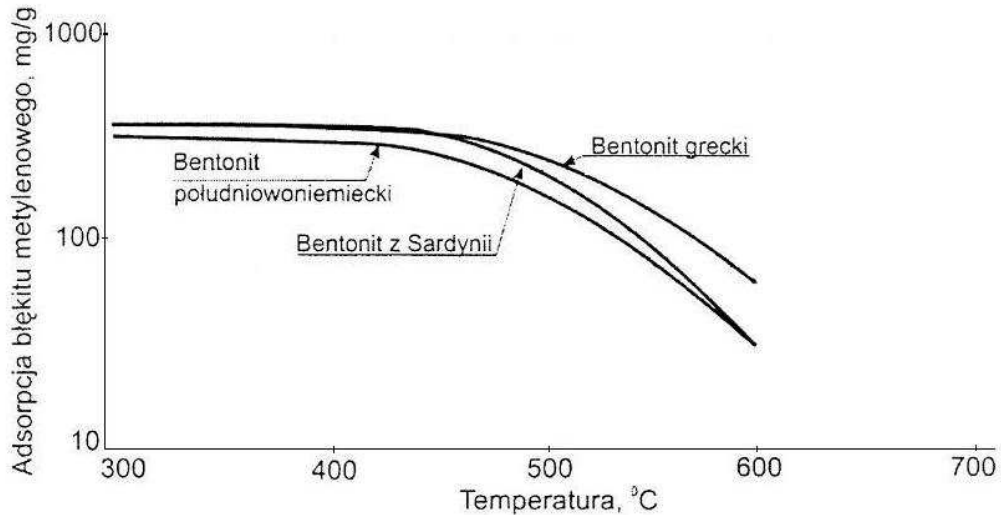
Rys. 24. Fragment widm FTIR mas formierskich z różną zawartością pyłu oraz masy dotychczas stosowanej w odlewni w zakresie  $1300\text{-}400\text{cm}^{-1}$

Pył P2 zawiera ponad 20% aktywnego bentonitu. W związku z tym w widmach mas formierskich oczekiwano zmian w pasmach charakterystycznych dla montmorillonitu. I rzeczywiście: wraz z dodatkiem większej ilości pyłu rośnie intensywność pasma przy  $1050\text{ cm}^{-1}$ . Na podstawie tej informacji można wnioskować, że dodawany do mas pył zawiera aktywny bentonit. Widma masy dotychczas stosowanej w odlewni i w masy z dodatkiem 1% pyłu są niemal identyczne, co może świadczyć o zbliżonej zawartości aktywnego bentonitu.

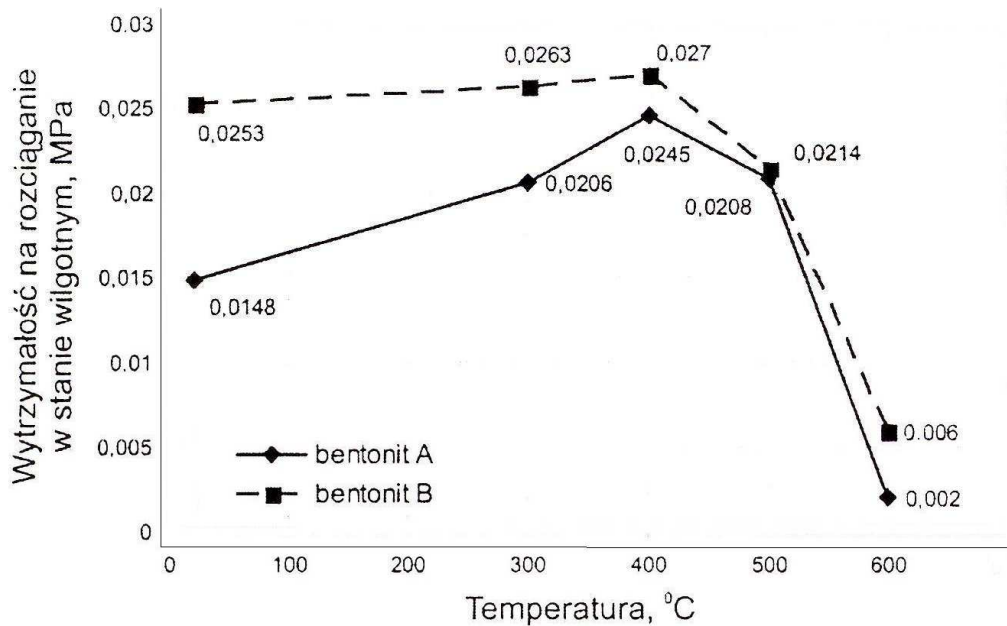
#### 4.1.5. Badania zmian zachodzących w montmorillonicie, bentonicie i masach formierskich z bentonitem w wysokiej temperaturze

Bardzo istotną z punktu widzenia odlewnictwa wadą mas z bentonitem jest spadek ich właściwości wytrzymałościowych pod wpływem działania wysokiej temperatury. Utrata właściwości związana jest z dezaktywacją termiczną bentonitu, a konkretnie jego podstawowego składnika – montmorillonitu. W zależności od pochodzenia, bentonity mają różną odporność na działanie wysokiej temperatury. Na rysunku 25 przedstawiono wpływ temperatury wygrzewania różnych bentonitów na zawartość aktywnego montmorillonitu wyrażoną ilością zaadsorbowanego błękitu

metylenowego [110]. Wynika z niego, że bentonit traci zdolność wiązania ziaren piasku wraz ze wzrostem temperatury. Odporność na działanie wysokiej temperatury może być różna w zależności od jakości bentonitu. Jednak w każdym przypadku w zakresie temperatury 400 - 500°C następuje obniżenie zdolności do pęcznienia bentonitów. Z tym wiąże się także bezpośrednio gwałtowny spadek wytrzymałości na rozciąganie masy z bentonitem. Ilustruje to rys. 26, na którym przedstawiono zależność wytrzymałości na rozciąganie masy z bentonitem w stanie wilgotnym od temperatury.



Rys. 25. Wpływ temperatury wygrzewania różnych bentonitów na ilość zaadsorbowanego błękitu metylenowego [110]



Rys. 26. Wpływ temperatury przepalenia mas zawierających 7 części wagowych bentonitu na ich wytrzymałość na rozciąganie przy stosunku wodno glinowym  $SW=0,5$  [110]

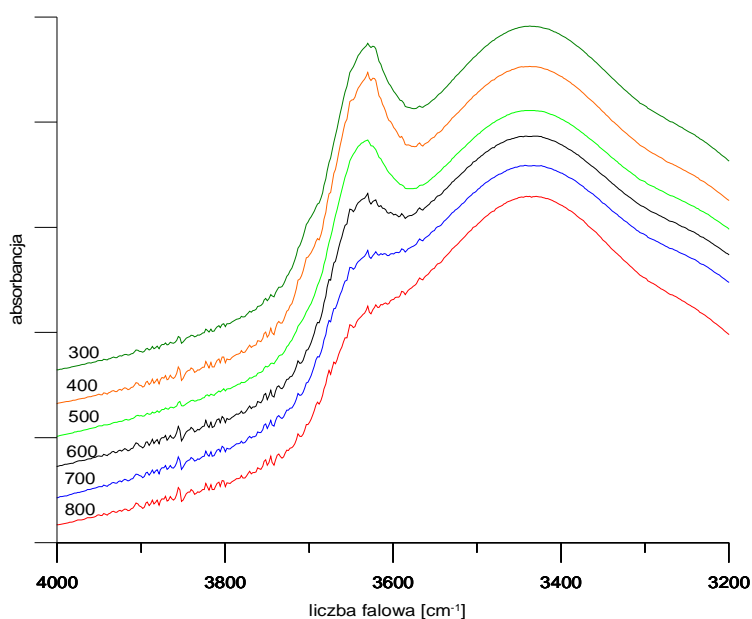
Badania w podwyższonej temperaturze przeprowadzono w trzech wariantach:

- nagrzewanie próbek w sposób ciągły (bez wyciągania z pieca) temperaturach 300 - 800°C,
- wygrzewanie próbek przez 5 minut w zadanej temperaturze,
- sporządzenie masy formierskiej z bentonitem o określonym składzie i wygrzewanie kształtek standardowych przez 30 minut w zadanej temperaturze.

#### a) Montmorillonit K10

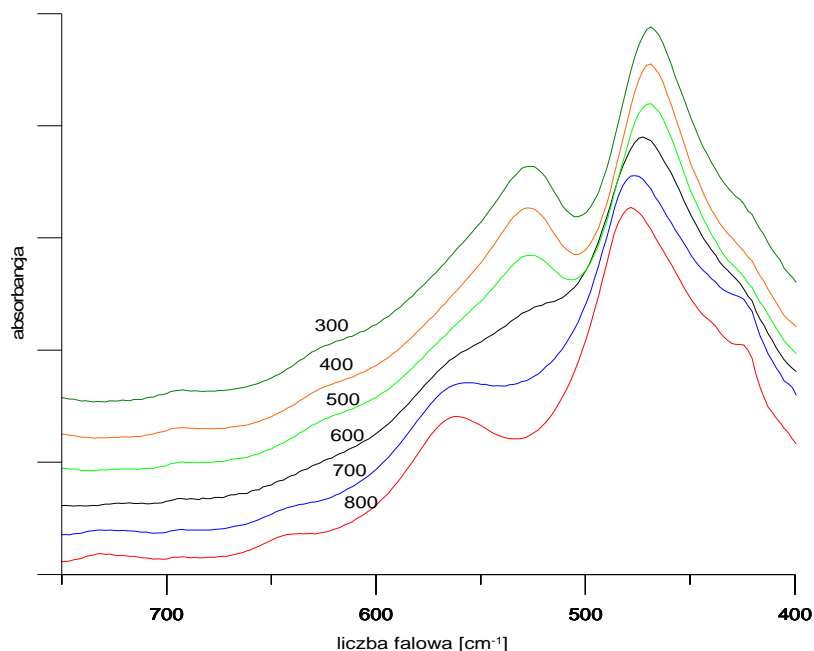
Na rysunku 27 i 28 zilustrowano widma montmorillonitu K10 wygrzewanego w sposób ciągły w zakresie temperatury 300 - 800°C. W zakresie liczba falowych 4000 – 3200  $\text{cm}^{-1}$  obserwujemy stopniową utratę wody (rysunek 27).

Istnieje podejrzenie, że przynajmniej dwa rodzaje wody znajdują się w przestrzeniach międzypakietowych smektytu – woda, która jest łatwo usuwalna przez suszenie w 105°C i woda mocniej związana, która z kationami wymiennymi tworzy wewnętrzną strefę uwodnioną kationów międzywarstwowych. Łatwo usuwalne cząsteczki wody (woda fizyczna) nie są związane z kationami międzywarstwowymi i tworzą zewnętrzną strefę uwodnioną kationów wymiennych, w której cząsteczki wody związane są wiązaniami wodorowymi. Znajdują się również w porach międzywęzłowych.



Rys. 27. Widma montmorillonitu K10 wygrzewanego w sposób ciągły w temperaturach 300 - 800°C

Skutkiem oddziaływania wysokiej temperatury na próbkę montmorillonitu są zmiany w zakresie występowania grup –OH. W miarę wzrostu temperatury intensywność pasm przy liczbie falowej  $3440\text{ cm}^{-1}$  i  $3620\text{ cm}^{-1}$  ulega wyraźnemu osłabieniu.



Rys. 28. Fragment widma FTIR montmorillonitu K10 wygrzewanego w sposób ciągły w temperaturach 300 - 800°C w zawężonym obszarze liczb falowych

Wzrost temperatury skutkuje również zmianami w zakresie niższych liczb falowych. Obserwujemy zarówno przesunięcia pasm jak również spadek lub wzrost ich intensywności w odniesieniu do odpowiednich pasm w temperaturze pokojowej.

Próba wyjaśnienia tych zjawisk zostanie opisana niżej na przykładzie mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75.

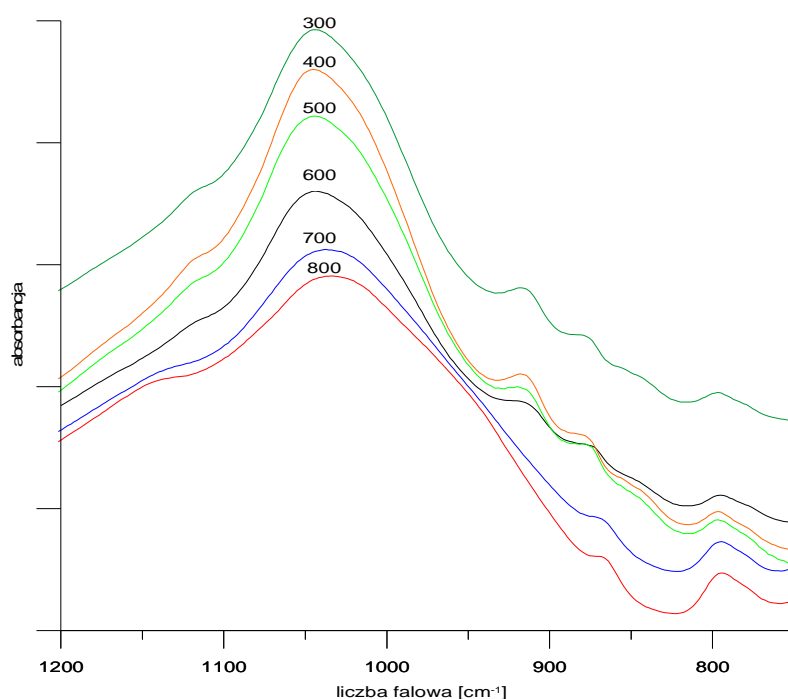
#### b) Mieszanka bentonitowo – węglowa Kormix 75

Na rysunkach 29 i 30 przedstawiono widma mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 wygrzewanej w sposób ciągły w zakresie temperatury 300 - 800°C.

Istotne zmiany zachodzą w zakresie  $700 - 950\text{ cm}^{-1}$  (rys. 29). Punktem charakterystycznym jest temperatura 700°C. Zmiana widma przy liczbie falowej  $912\text{ cm}^{-1}$ , może być związana ze zmianą charakteru wiązania między atomami glinu (zmiana koordynacji Al (IV) w warstwie oktaedrycznej na koordynację Al (VI) [11, 55, 56].

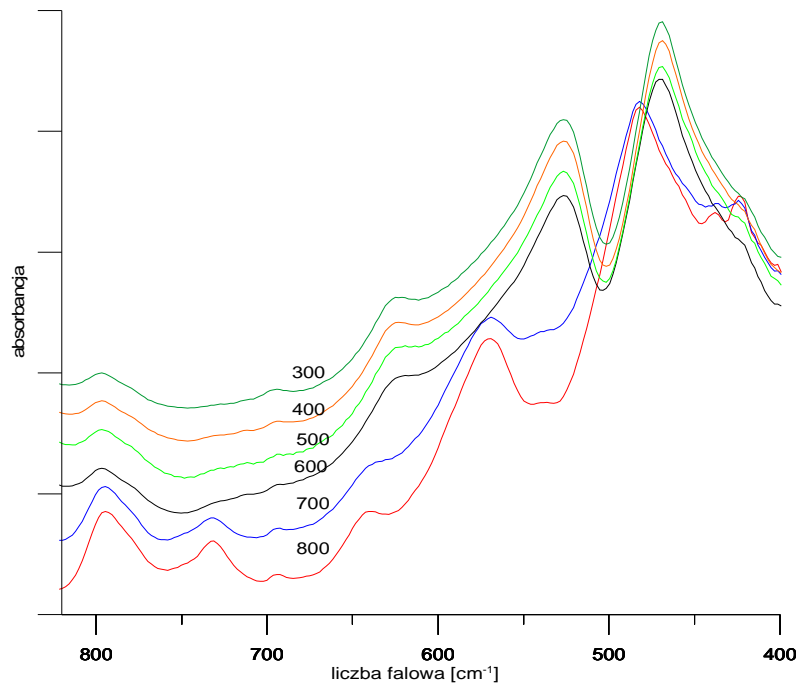
Wojas H.-J., Tewes S. i Üffing F. [14] wskazują, że w tym zakresie temperatury tworzą się grupy hydroksylowe, które zwiększają wytrzymałość wiązań Fe-OH, Al-OH i Mg-OH. Obie teorie zostały już opisane w części teoretycznej. Być może zmiana ta związana jest z zanikiem (destrukcją) wiązania Al-Al-OH.

Mieszanka bentonitowo – węglowa zachowuje się bardzo podobnie jak montmorillonit K10. W przypadku mieszanki bentonitowo – węglowej można wyróżnić pojawiające się pasmo przy liczbie falowej  $725\text{ cm}^{-1}$  w temperaturze  $700^{\circ}\text{C}$  (rys. 30), które tylko lekko zarysowało się podczas wygrzewania montmorillonitu.



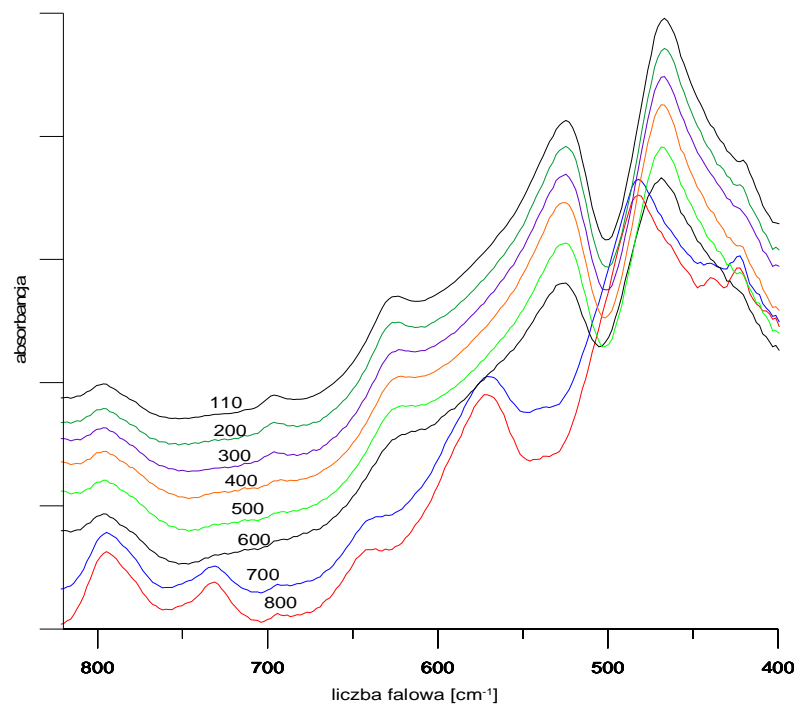
Rys. 29. Fragment widma mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 wygrzewanej w sposób ciągły w zakresie temperatury  $300\text{-}800^{\circ}\text{C}$

Wyraźnie widać również wzrastające wraz ze wzrostem temperatury pasmo w okolicy  $800\text{ cm}^{-1}$ . W związku z tym, że pokrywa się ono z pasmem charakterystycznym krzemionki może wskazywać na przemianę polimorficzną kwarcu. Wskazywać może na to również fakt, że przesunięciu ulega pasmo  $529\text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Al) do liczby falowej  $564\text{ cm}^{-1}$ . W widmie próbki wygrzanej w temperaturze powyżej  $700^{\circ}\text{C}$  pojawia się niewielkie wzniesienie w okolicy  $540\text{ cm}^{-1}$ . Wszystko to może wskazywać na pojawienie się trydymitu [106, 107]. Taka sama sytuacja ma miejsce w przypadku montmorillonitu K10.



Rys. 30. Fragment widma mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 wygrzewanej w sposób ciągły w temperaturze 300 - 800 °C w zakresie liczb falowych 900 - 400 cm<sup>-1</sup>

Na rysunku 31 przedstawiono widma mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 wygrzewanej przez 5 minut w piecu nagrzanym do odpowiedniej temperatury.



Rys. 31. Mieszanka Kormix 75 wygrzewana przez 5 minut w danej temperaturze

Jak wynika z rysunku nie ma większego znaczenia metodyka pomiaru bentonitu w podwyższonych temperaturach, gdyż uzyskujemy takie same widma, z takimi samymi punktami charakterystycznymi.

Przeprowadzone badania pokazują, że montmorillonit i mieszanka bentonitowo – węglowej zachowują się podobnie pod wpływem wysokiej temperatury. Zmiany jakie można zaobserwować polegają na przesunięciu, zaniku lub pojawieniu się nowego pasma. Zanik pasma świadczy o rozpadzie wiązań lub zmianie charakteru wiązania, co może być przyczyną utraty zdolności wiążących bentonitu.

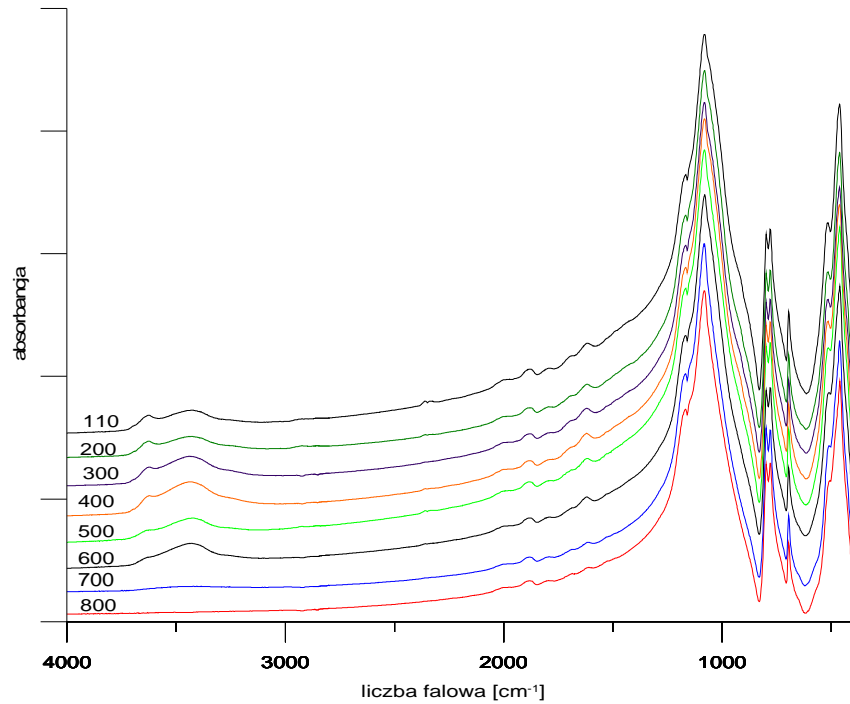
Dla montmorillonitu K10 punktem charakterystycznym jest temperatura 500°C, w której następuje wyraźne przesunięcie pasma 526 cm<sup>-1</sup> w kierunku wyższych liczb falowych. Mieszanka Kormix 75 zachowuje swoją strukturę w niezmienionej postaci do temperatury około 600°C.

### **c) Badania masy formierskiej w podwyższonej temperaturze**

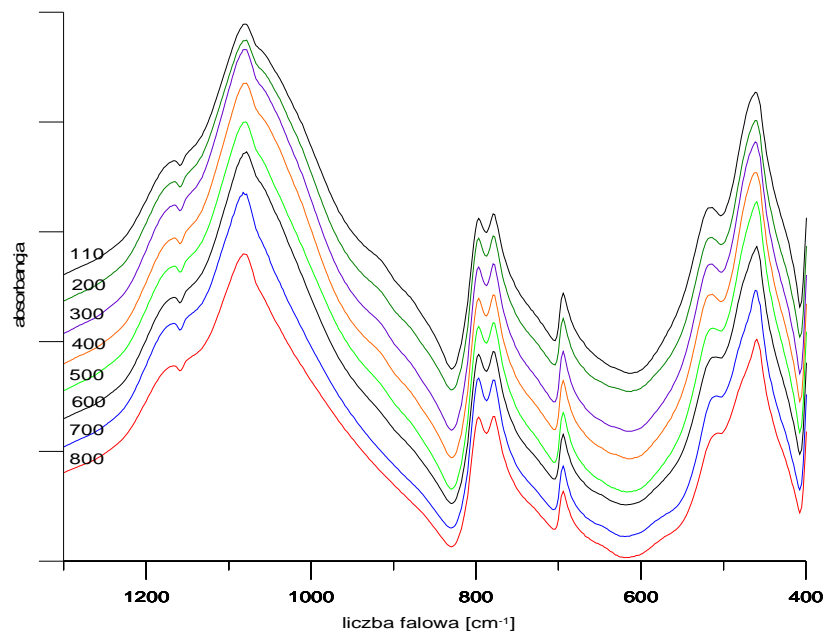
Na rysunku 32 i 33 przedstawiono zestawienie widm masy formierskiej z bentonitem wygrzewanej w zakresie temperatury 110 – 800°C.

Masę formierską sporządzono ze świeżych składników, a udział poszczególnych składników był następujący:

- *piasek kwarcowy* 100 cz. w.
- *mieszanka bentonitowo – węglowa Kormix 75* 10 cz. w.



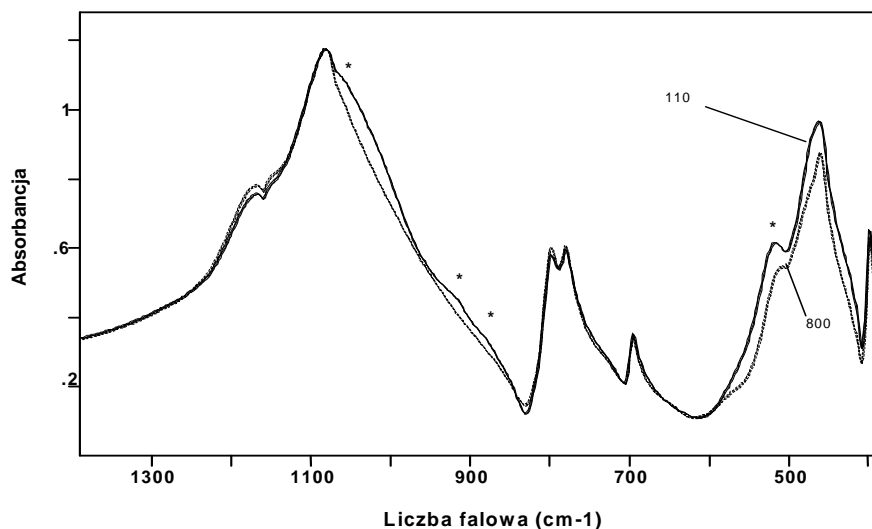
Rys. 32. Widma FTIR uzyskane dla mas wygrzewanych w badanym zakresie temperatury



Rys. 33. Widma FTIR uzyskane dla mas wygrzewanych w poszczególnych temperaturach w zakresie 1400 - 400cm<sup>-1</sup>

Analiza masy formierskiej wygrzewanej w wysokiej temperaturze jest bardzo utrudniona przez dominujące pasmo pochodzące od piasku kwarcowego (krzemionki). Zmiany, które można wychwycić analizując widma dotyczą pasm w zakresie 950 –

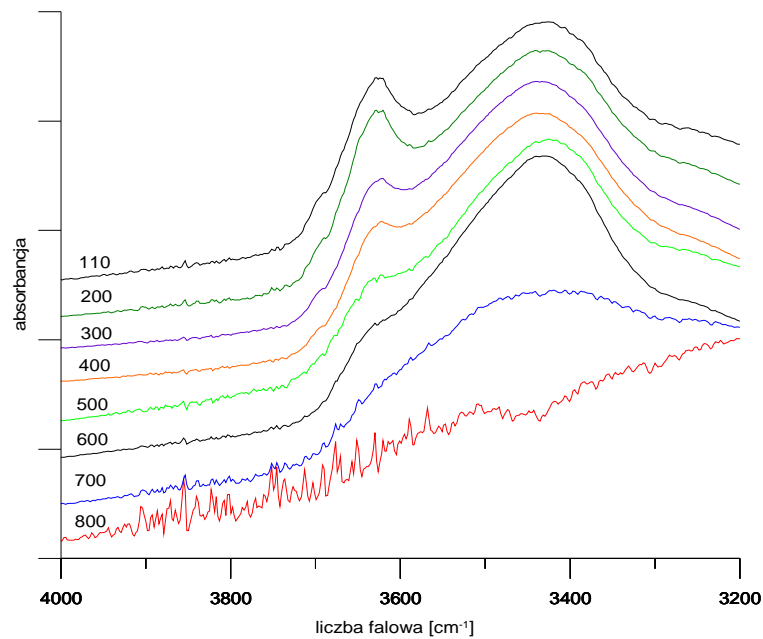
850  $\text{cm}^{-1}$ , których intensywność wyraźnie maleje, co zostało lepiej zilustrowane na rysunku 34.



Rys. 34. Widma FTIR uzyskane dla mas wygrzewanych w temperaturze 110 i 800°C w zakresie 1400-400 $\text{cm}^{-1}$  (\*) oznaczono pozycje pasm bentonitu ulegających zmianie [111]

Zmianie ulega również szerokość połówkowa pasma w okolicy 1050  $\text{cm}^{-1}$  bentonitu (montmorylonitu). Widoczne zmiany zachodzą też w obszarze liczb falowych 800 – 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Prawdopodobnie świadczy to o rozkładzie poszczególnych wiązań w bentonicie.

Rysunek 35 przedstawia widma masy formierskiej z bentonitem w zakresie 4000- 3000  $\text{cm}^{-1}$ .



Rys. 35. Widma FTIR mas w zakresie 4000 - 3000 cm<sup>-1</sup>

W miarę wzrostu temperatury wygrzewania zmniejsza się intensywność pasm w zakresie drgań rozciągających O-H aż do temperatury 600°C. W temperaturze 700°C i 800°C analizowane pasma zupełnie zanikają, co jest dowodem dehydratacji bentonitu [111].

#### Podsumowanie badań FTIR:

1. Badania montmorillonitu i wybranych mieszanek bentonitowo – węglowych w podczerwieni wskazują na występowanie w ich strukturze wiązań Si-O, Al-Al-OH, Al-Mg-OH i Al-Fe-OH charakterystycznych dla tej grupy minerałów ilastych.
2. Zmiany intensywności poszczególnych pasm można traktować jako podstawowe kryterium oceny ilościowej poszczególnych składników w materiałach i masach formierskich. Wzrost intensywności pasma wiąże się ze wzrostem udziału badanego składnika w próbce.
3. Badania mas formierskich metodą FTIR są utrudnione ze względu na dominujący udział kwarcu.
4. Na podstawie widm w podczerwieni można analizować zmiany zawartości wody w masach.

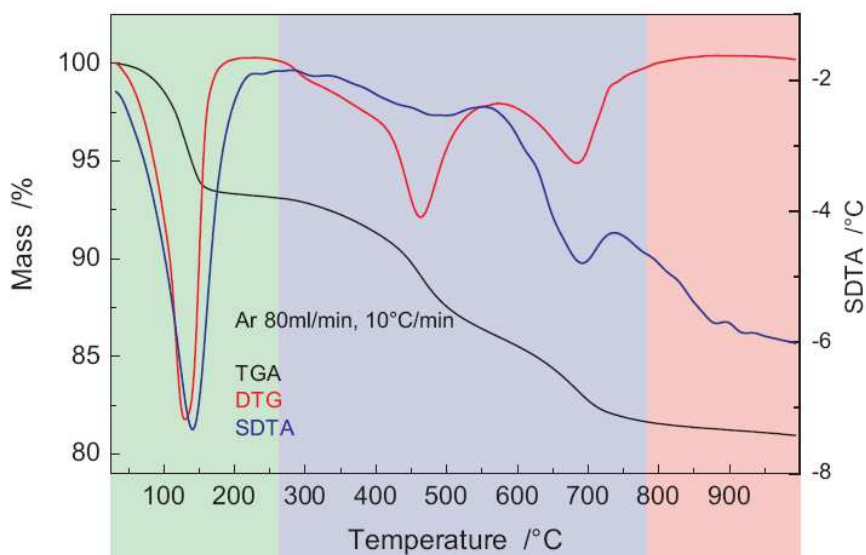
5. W widmach bentonitów można wskazać pasma charakterystyczne dla węglanów, które mogą świadczyć o przeprowadzonym procesie aktywacji bentonitu za pomocą  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  lub też o obecności zanieczyszczeń w postaci dolomitu i kalcytu.
6. Pod wpływem temperatury zachodzą istotne zmiany w strukturze montmorillonitu, bentonitu i mas formierskich z bentonitem, które można obserwować za pomocy metody FTIR. Do najważniejszych należy zaliczyć: utratę wody krystalicznej i wody wolnej, zanik poszczególnych pasm charakterystycznych mówiących o rozpadzie wiązań w strukturze bentonitu, przemiany izomorficzne kwarcu.
7. Na obecnym etapie badań metodę spektroskopii w podczerwieni można wykorzystać do oceny jakościowej, pozwalającej na określenie struktury badanego materiału. Istnieje również możliwość określenia czystości analizowanej substancji, znając budowę strukturalną próbki wzorcowej. Obecnie prowadzone są badania nad wykorzystaniem metody FTIR do analizy ilościowej montmorillonitu w bentonitach odlewniczych.

## 4.2. Badania termograwimetryczne (TGA/DTG/SDTA)

W celu określenia zachowania się próbek pyłów z suchego odpylania w podwyższonej temperaturze przeprowadzono badania termograwimetryczne (TGA/DTG/SDTA) z jednoczesną analizą wydzielanych gazów metodą spektrometrii masowej (EGA-MS). Wyniki analiz wydzielających się gazów z poszczególnych próbek zostaną szczegółowo przedstawione w rozdziale 6.1.

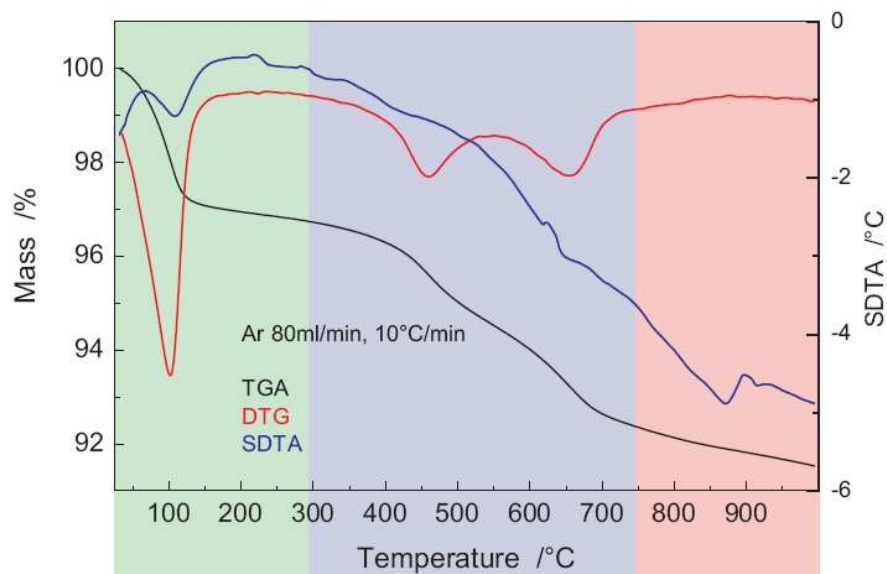
Stabilność termiczną badanych próbek wykonano na termoanalyzerze *Mettler-Toledo 851<sup>e</sup>* połączonym *on-line* z kwadrupolowym spektrometrem masowym (QMS) *Thermostar Balzers*. Próbkę o masie 150 mg umieszczono w zamkniętym pokrywką z otworem ( $\phi=1\text{mm}$ ) korundowym tyglu o pojemności 150  $\mu\text{l}$  i poddano analizie termicznej w zakresie temperatury 30 - 1000°C z szybkością ogrzewania wynoszącą 10°C/min w atmosferze argonu (99,999%) przy przepływie 80 ml/minutę. Dokładność termoanalyzera wynosiła 1  $\mu\text{g}$ .

Na rysunku 36 przedstawiono wyniki analizy termograwimetrycznej mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75.



Rys. 36. Analiza derywatograficzna mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75

Na rysunku 37 przedstawiono wynik analizy derywatograficznej pyłu P2.



Rys. 37. Analiza derywatograficzna pyłu P2

Wykonane termogramy dla mieszanki bentonitowo – węglowej i pyłu P2 potwierdziły wyniki analiz chemicznych. Największy ubytek masy wykazała mieszanka Kormix 75. Miał on miejsce przy temperaturze 150°C i wynosił 6,65% masy próbki i związany jest z utratą wody, co potwierdziły badania wydzielalności gazów. Przebieg krzywej DTG wskazuje na występowanie trzech endotermicznych efektów cieplnych w temperaturze około 120°C, 500°C i 700°C. Pierwszy z nich związany jest z utratą tzw. wody wolnej, pozostałe dwa z ubytkiem wody związanej (dehydratacja) [36]. Całkowity ubytek masy to 19,1%.

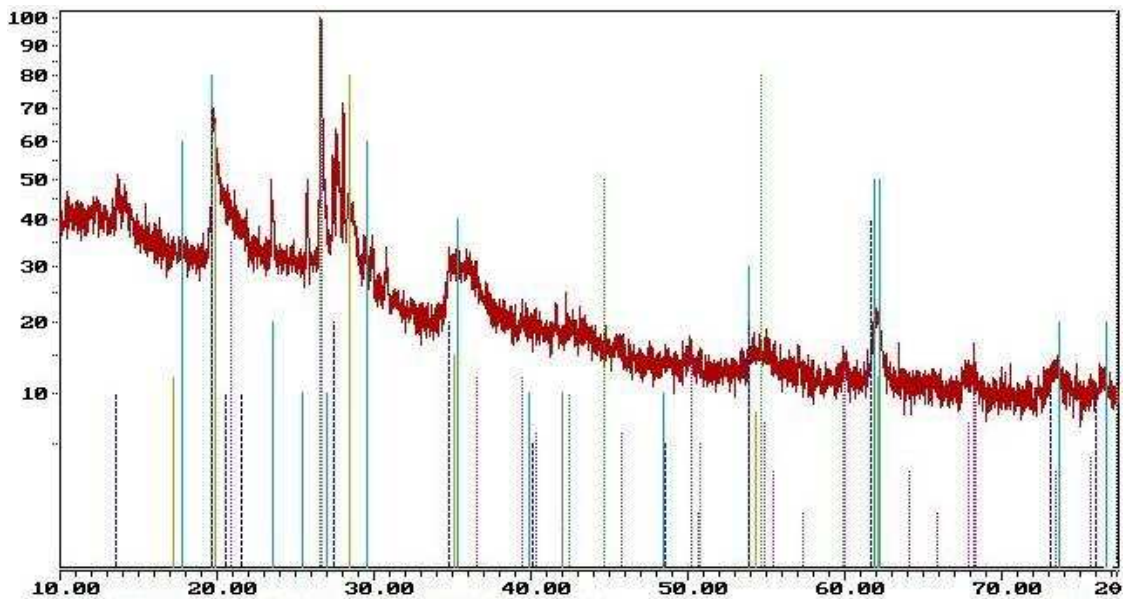
Podobnie jak w przypadku mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 największy ubytek masy badanej próbki pyłu P2 wystąpił w temperaturze około 150 °C (2,96%), co związane jest z pewnością z utratą wody. Całkowity ubytek masy był jednak dwukrotnie mniejszy niż w przypadku mieszanki Kormix 75 i wynosił 8,5%. Może to wynikać z tego, że pył odciągany był z wysuszonej masy formierskiej o podwyższonej temperaturze, więc zawartość wilgoci w pyle mogła być niższa.

Na krzywych DTG otrzymanych dla pyłu P2 można również wskazać trzy efekty endotermiczne. Pierwszy, podobnie jak w przypadku mieszanki Kormix 75, występuje w temperaturze około 120°C. Pozostałe dwa występują w tej tych samych temperaturach co dla mieszanki Kormix 75, ale cechują się mniejszą intensywnością.

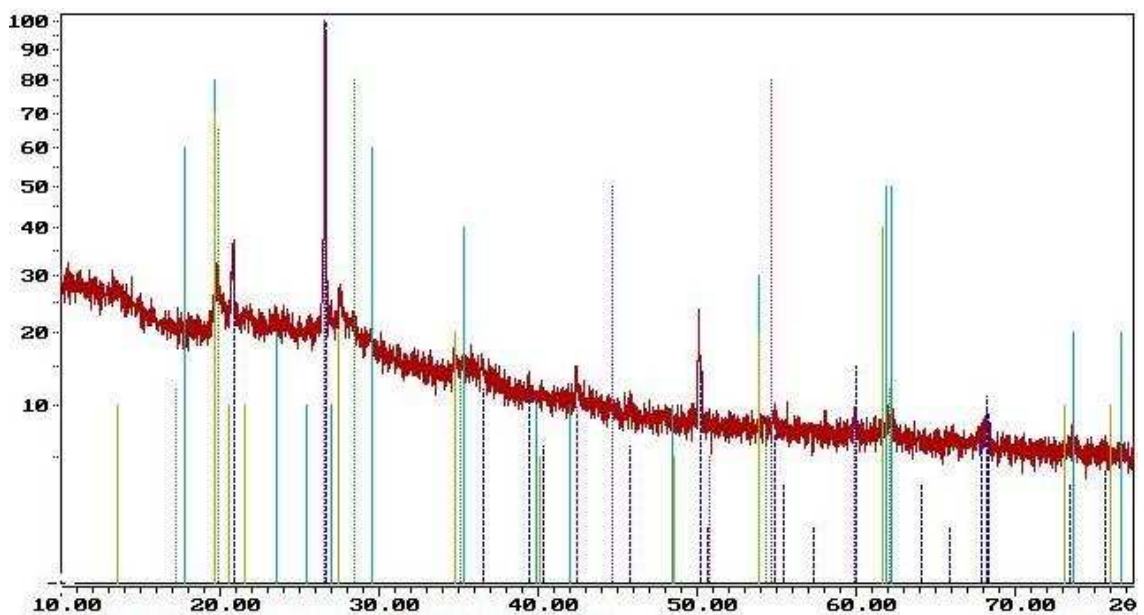
### 4.3. Dyfrakcyjna analiza rentgenowska

Dyfrakcyjną analizę rentgenowską wykonano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Kristalloflex 4H firmy Siemens w *Laboratorium Krystalizacji Odlewów Katedry Inżynierii Stopów i Kompozytów Odlewanych Wydziału Odlewnictwa AGH*.

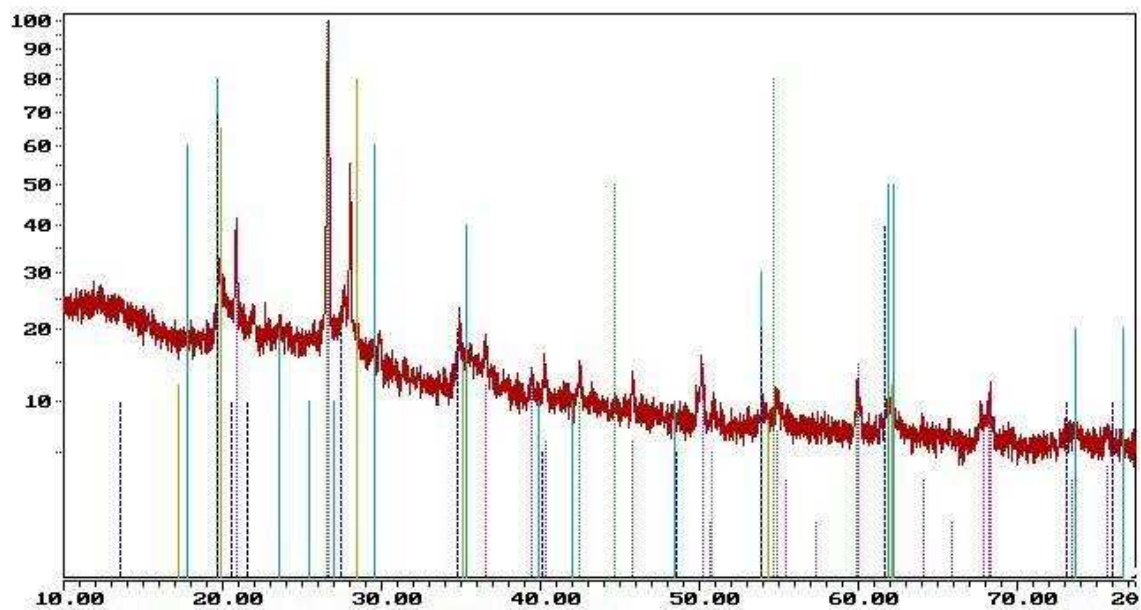
Wykonano badania mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 oraz pyłów P1 i P5. Wyniki przedstawiono na rysunkach 38 - 43.



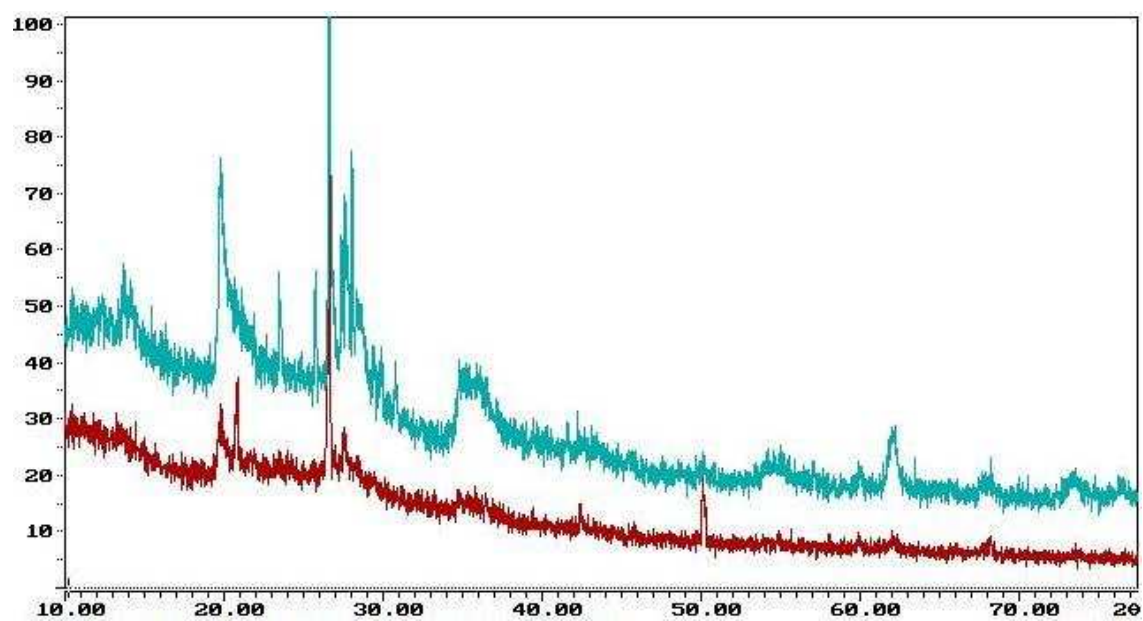
Rys. 38. Dyfraktogram mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75



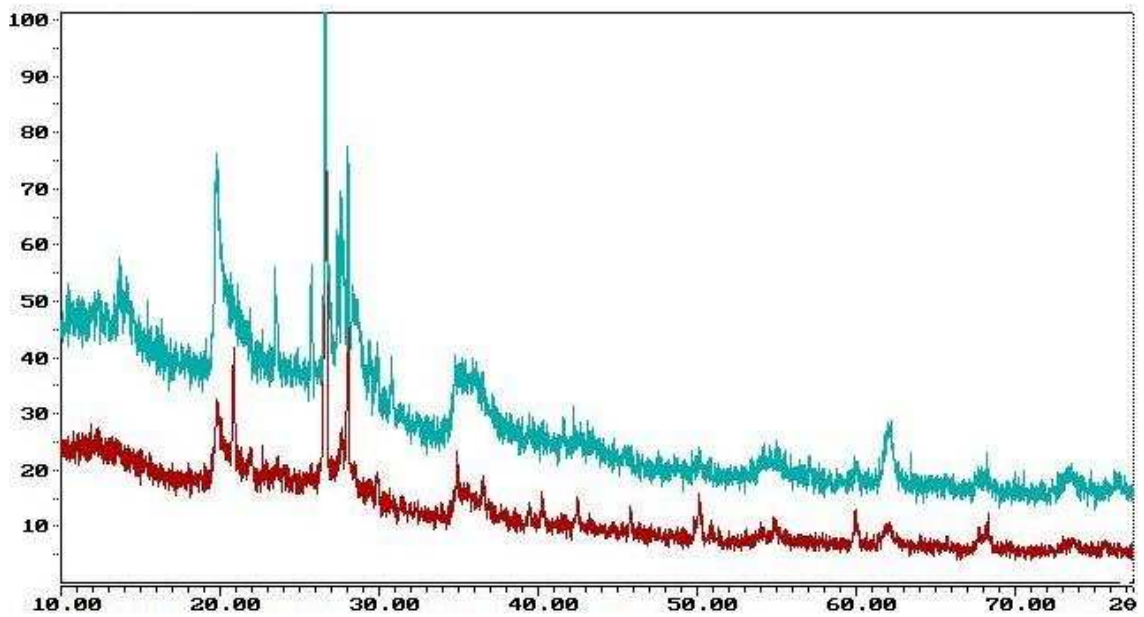
Rys.39. Dyfraktogram pyłu P1



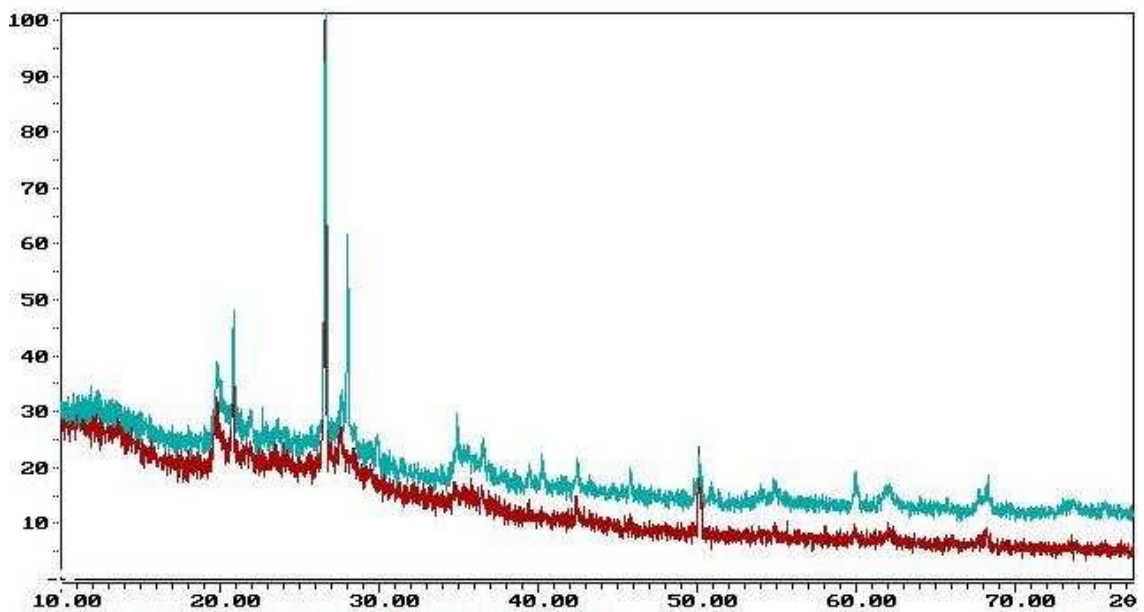
Rys.40. Dyfraktogram pyłu P5



Rys. 41. Porównanie dyfraktogramów dla pyłu P1 (czerwony) i mieszanki Kormix 75 (niebieski)



Rys. 42. Porównanie dyfraktogramów dla pyłu P5 (czerwony) i mieszanki Kormix75 (niebieski)



Rys. 43. Porównanie dyfraktoogramów dla pyłu P1 (czerwony) i pyłu P5 (niebieski)

Dyfrakcyjna analiza rentgenowska mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 wykazała obecność montmorillonitu sodowego oraz montmorillonitu wapniowego. Występuje również wyraźne pasmo pochodzące od węgla oraz słabe pasmo kwarcu  $\text{SiO}_2$ . Na dyfraktogramach pyłów obserwuje się wyraźny zanik pasm związanych z montmorillonitem zarówno sodowym jak i wapniowym, które w mieszance Kormix 75 były bardzo wyraźne. Zdecydowanemu wyostrzeniu ulega pasmo kwarcu, co może świadczyć o wzrastającym udziale tego składnika w pyłe. W porównaniu do widma

mieszanki Kormix 75 osłabieniu ulega również pasmo pochodzące od węgla. Wyraźne różnice obserwuje się również w widmach pyłu P1 i P5. Dyfraktogram pyłu P5 jest ciekawszy niż pyłu P1 ze względu na większe zróżnicowanie. Występują tu ostre pasma pochodzące od kwarcu, montmorillonitu i węgla, które w pyłe P1 są zdecydowanie słabsze lub wcale nie występują. Wykonana analiza wskazuje, że wraz ze wzrostem intensywności odpylania wzrasta w pyłe udział zarówno kwarcu jak i pozostałych cennych składników masy formierskiej.

Na podstawie dyfrakcyjnej analizy rentgenowskiej można przedstawić następujące wnioski:

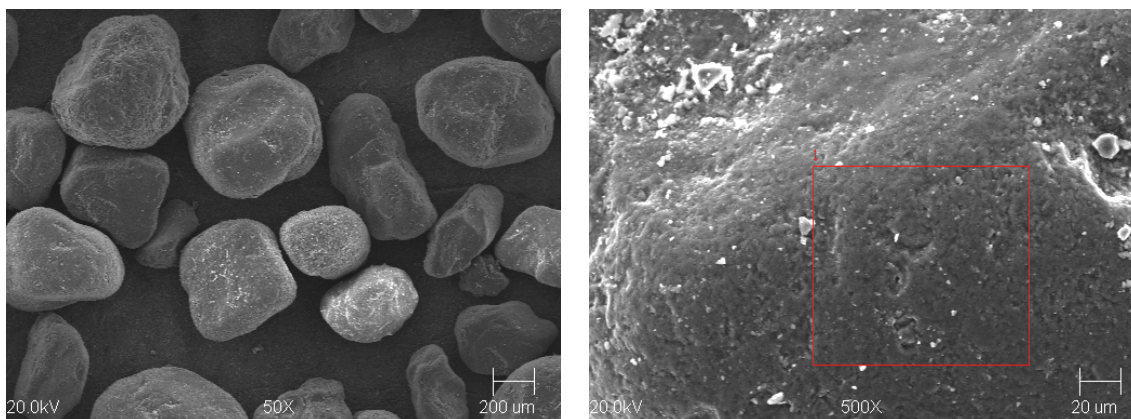
- w mieszance bentonitowo – węglowej Kormix 75 i pyłach z suchego odpylania stacji przerobu mas wykazano obecność trzech podstawowych faz: kwarc, montmorillonit oraz węgiel (grafit). W widmach pyłów obserwuje się wyraźny zanik pasma dla montmorillonitu sodowego w stosunku do widma mieszanki Kormix 75,
- pojawia się zmiana charakteru montmorillonitu zawartego w pyłe (zmiana parametrów sieci krystalograficznej). Istnieje podejrzenie, że pojawiające się pasmo związane jest z bezpostaciową formą nieaktywnego montmorillonitu powstającego pod wpływem działania wysokiej temperatury. Być może jest to związane z jego obecnością na ziarnach piasku w postaci warstwy zoolityzowanej.

#### 4.4. Badania powierzchniowe z zastosowaniem mikroskopu skaningowego

W kolejnym etapie przeprowadzono badania powierzchni próbek przy pomocy mikroskopu skaningowego JEOL JSM5500 LM. Próbki do badań naparowano próżniowo węglem w celu odprowadzenia ładunku elektrycznego,

Analizie poddano próbki montmorylonitu KSF, mieszanek bentonitowo-węglowych Kormix75 i Ecosil oraz próbki pyłów P1, P2, P3, P4 i P5. Montmorillonitu K10 nie udało się poddać analizie. W wyniku oddziaływania wiązki elektronów na materiał nieprzewodzący, następuje elektrostatyczne odpychanie pojedynczych cząstek preparatu. Skutkiem tego oddziaływania jest całkowita destrukcja próbki.

Na rysunku 44 przedstawiono obrazy mikroskopowe piasku kwarcowego.



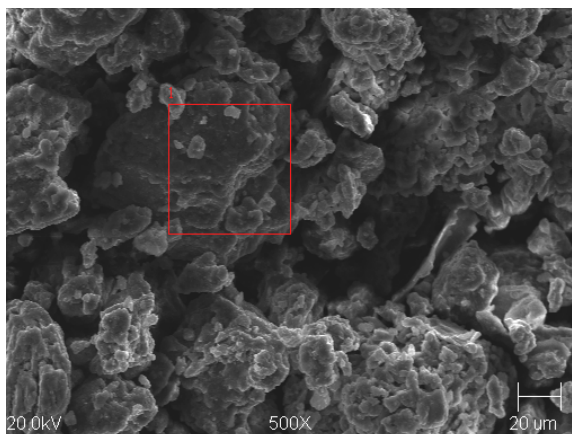
Rys. 44. Piasek kwarcowy – powiększenie 50 × oraz analiza składu chemicznego na powierzchni ziarna

W tabeli 17 przedstawiono skład chemiczny ziarna piasku kwarcowego z obszaru zaznaczonego na rysunku 44. Wynika z niej, że analizowane ziarno piasku kwarcowego składa się w prawie 99% z  $\text{SiO}_2$  i zawiera niewielką ilość  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabela 17. Skład chemiczny ziarna piasku kwarcowego

Pierwiastek	Koncentracja, % mas.
O	41,435
Al	1,223
Si	57,342

Rysunek 45 przedstawia obraz mikroskopowy montmorillonitu KSF.



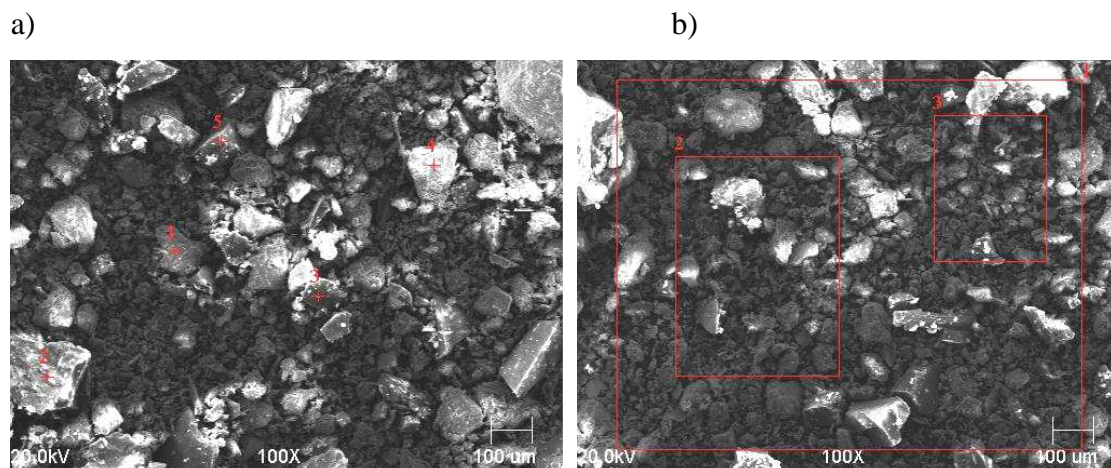
Rys. 45. Montmorylonit KSF powiększenie 500 × i obszar analizy składu chemicznego

Barwa montmorillonitu KSF (szaro – brązowy) wskazuje, że nie jest on zupełnie czysty. Analiza składu chemicznego wykazała znaczną zawartość żelaza. Prawdopodobnie pierwiastek ten odpowiada za ciemniejsze zabarwienie montmorillonitu KSF [85]. W tabeli 18 przedstawiono skład chemiczny montmorillonitu KSF z obszaru zaznaczonego na rysunku 45.

Tabela 18. Skład chemiczny montmorillonitu KSF [112]

Pierwiastek	Koncentracja, % mas.
O	53,075
Mg	3,302
Al	7,559
Si	18,782
S	11,498
K	1,127
Fe	4,657

Na rysunku 46 a i 46 b zilustrowano mieszanę Ecosil przy 100 – krotnym powiększeniu wraz z zaznaczonymi punktami badania składu chemicznego.



Rys. 46. Ecosil powiększenie 100 × (a) i obszar analizy składu chemicznego (b)

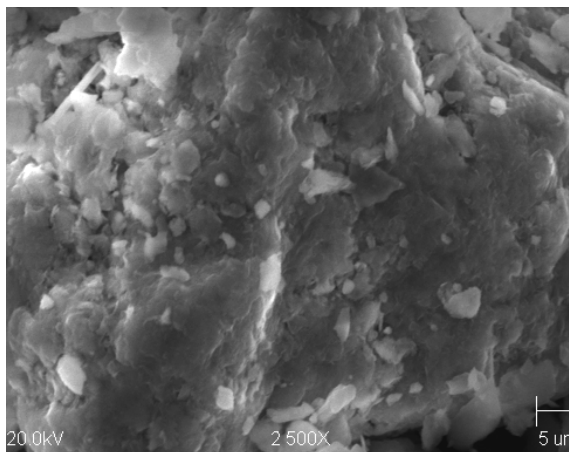
Tabela 19. Skład chemiczny mieszanki bentonitowo – węglowej Ecosil w punktach i zaznaczonych obszarach

Pierwiastek	Koncentracja, % mas.							
	Rys. 46 a					Rys. 46 b		
	1	2	3	4	5	Obszar 1	Obszar 2	Obszar 3
C	18.557	69.264	59.753	7.715	86.030	47.437	43.706	40.151
O	35.735	26.165	31.116	44.983	12.523	36.797	39.764	39.916
Na	1.502	0.249	0.470	1.488	0.018	0.795	0.521	1.438
Mg	2.008	0.338	0.634	2.106	0.044	0.940	0.857	1.316
Al	10.067	1.009	1.564	7.877	0.112	3.572	3.729	4.471
Si	28.013	2.428	3.114	31.244	0.340	8.332	9.727	10.820
S	0.290	0.240	0.630	0.137	0.616	0.000	0.000	0.134
K	0.251	0.065	0.216	0.000	0.188	0.000	0.000	0.385
Ca	1.681	0.058	1.856	2.582	0.130	0.816	0.313	0.616
Fe	1.896	0.184	0.646	1.869	0.000	1.312	1.383	0.753

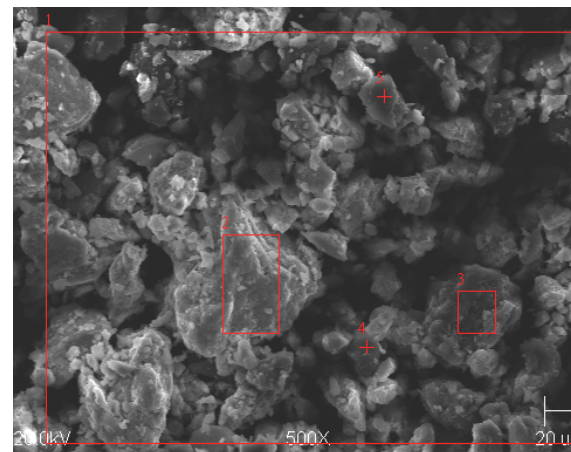
Jak wynika z tabeli 19 mieszanka Ecosil składa się głównie z pierwiastków tworzących strukturę montmorillonitu. Zawartość siarki i żelaza jest kilkakrotnie niższa niż w przypadku montmorillonitu KSF.

Obraz mikroskopowy mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 został przedstawiony na rysunku 47 (a, b). Natomiast w tabeli 20 podano skład chemiczny z obszaru zaznaczonego na rysunku 47 b.

a)



b)



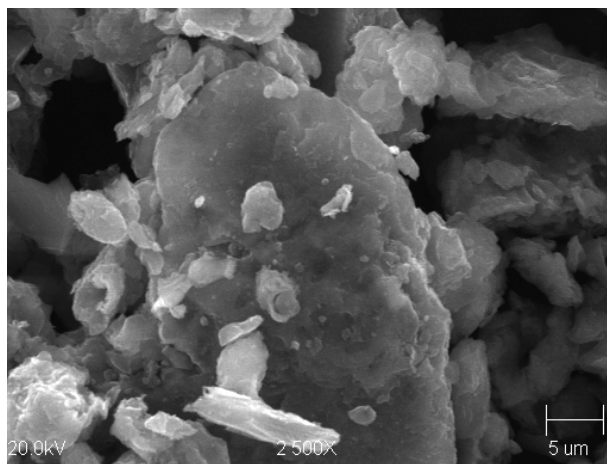
Rys. 47. Kormix 75 powiększenie 2500 × (a) oraz 500 × z zaznaczonymi obszarami analizy chemicznej (b) [112]

Tabela 20. Skład chemiczny mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 [112]

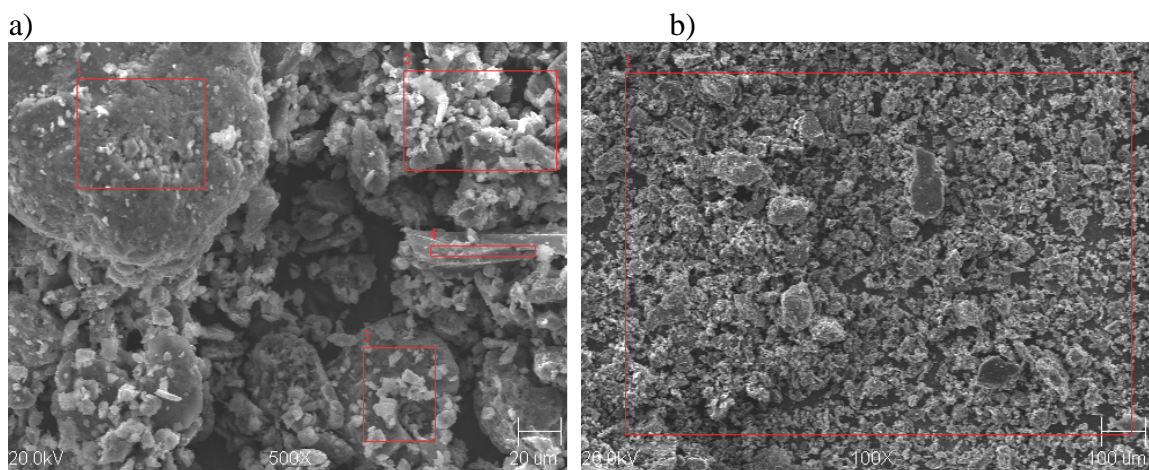
Pierwiastek	Koncentracja, % mas.				
	Obszar 1	Obszar 2	Obszar 3	Obszar 4	Obszar 5
C	52.497	20.778	88.121	57.185	78.513
O	33.128	48.100	10.363	33.381	15.240
Na	0.612	1.494	0.155	0.613	0.307
Mg	0.479	1.287	0.089	0.291	0.348
Al	4.146	8.180	0.235	2.433	1.484
Si	7.318	18.986	0.298	5.218	3.203
S	0.064	0.047	0.235	0.093	0.158
K	0.042	0.081	0.182	0.051	0.094
Ca	0.438	0.389	0.322	0.295	0.215
Fe	0.876	0.657	-	0.440	0.437
Cd	0.247	-	-	-	-
Sb	0.154	-	-	-	-

Analiza punktowego składu chemicznego wskazuje na dominującą zawartość węgla oraz minerałów związanych z montmorillonitem. Mieszanka Kormix 75 zawiera również niewielką ilość siarki i żelaza. W punkcie 1 został wykryty kadm i antymon. W pozostałych obszarach tych pierwiastków nie stwierdzono. Można więc wnioskować o ich śladowych ilościach.

Na rysunku 48 przedstawiono pył P1 w powiększeniu 2500 ×, na rysunku 49 a – 500 ×, a na rysunku 49 b – 100 × z zaznaczonymi obszarami analizy chemicznej.



Rys. 48. Pył P1 powiększenie 2500 × [112]



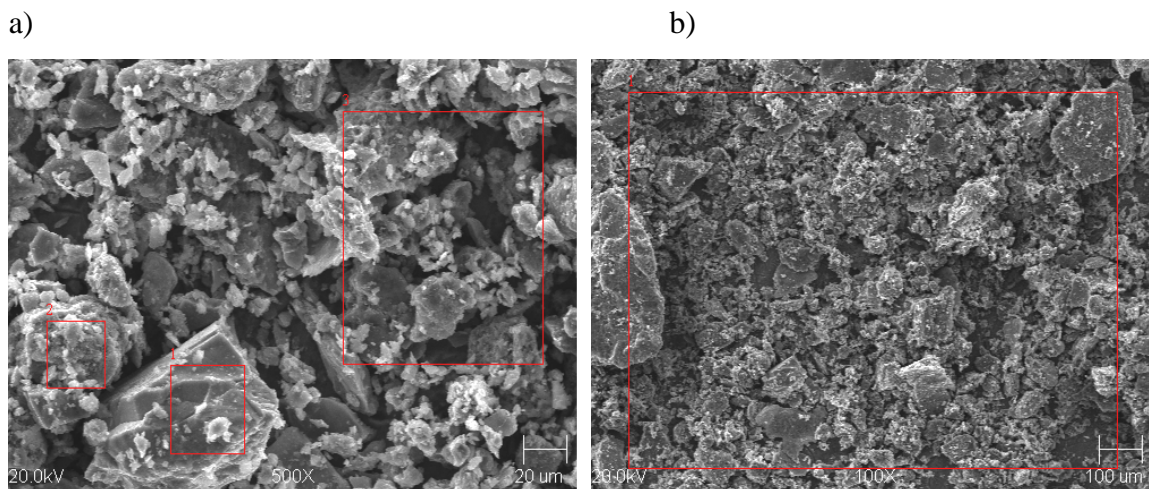
Rys. 49. Pył P1 powiększenie 500 × (a) i 100 × oraz obszary analiz składu chemicznego (b) [112]

Tabela 21 zawiera punktową analizę chemiczną pyłu P1 w obszarach zaznaczonych na rysunku 49 a i 49 b. Wynika z niej, że pył P1 zawiera te same pierwiastki co wyjściowa mieszanka bentonitowo – węglowa. Wskazuje to na obecność montmorillonitu. W pyłe P1 znajduje się większa ilość krzemu. Związane jest to zapewne z procesem odpylania masy, podczas którego odciągnięte i wprowadzone do pyłu zostały drobniejsze frakcje ziaren piasku kwarcowego.

Tabela 21. Skład chemiczny pyłu P1 w wybranych obszarach [112]

Pierwiastek	Koncentracja, % mas.				
	Rysunek 49 a				Rysunek 49 b
	Obszar 1	Obszar 2	Obszar 3	Obszar 4	
C	42.075	52.012	49.559	31.164	48.749
O	35.896	31.790	30.283	44.737	26.839
Na	0.933	0.499	0.618	0.225	0.842
Mg	0.685	0.480	0.610	0.141	0.372
Al	4.424	3.438	4.715	0.614	7.334
Si	14.548	10.416	12.637	22.795	10.178
S	0.042	0.032	0.126	0.098	0.035
K	0.180	0.046	0.153	0.051	0.264
Ca	0.420	0.317	0.541	0.011	0.218
Fe	0.797	0.970	0.758	0.166	1.287
Cd	-	-	-	-	0.182
Sb	-	-	-	-	0.265
Pb	-	-	-	-	0,483
Bi	-	-	-	-	2,951

Na rysunku 50 a i 50 b przedstawiono obraz mikroskopowy pyłu P2, a w tabeli 22 wyniki analizy składu chemicznego w wybranych mikroobszarach.

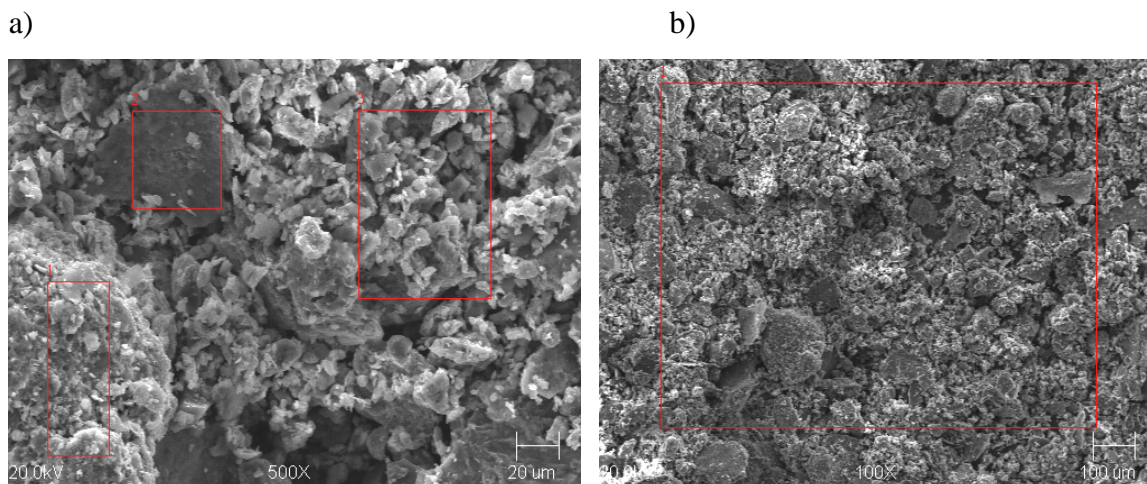


Rys. 50. Pył P2 powiększenie 500 × (a), 100 × (b) oraz obszary analizy składu chemicznego [112]

Tabela 22. Skład chemiczny pyłu P2 w wybranych obszarach [112]

Pierwiastek	Koncentracja, % mas			
	Rysunek 50 a			Rysunek 50 b
	Obszar 1	Obszar 2	Obszar 3	
C	31.592	38.922	44.701	46.082
O	43.079	38.294	33.803	32.318
Na	0.206	1.054	0.920	0.664
Mg	0.131	0.983	0.627	0.675
Al	0.645	4.889	4.771	5.749
Si	24.065	11.900	13.222	11.222
S	0.043	0.057	0.180	0.000
K	0.005	0.085	0.277	0.180
Ca	0.083	2.989	0.114	-
Fe	0.152	0.826	1.385	-

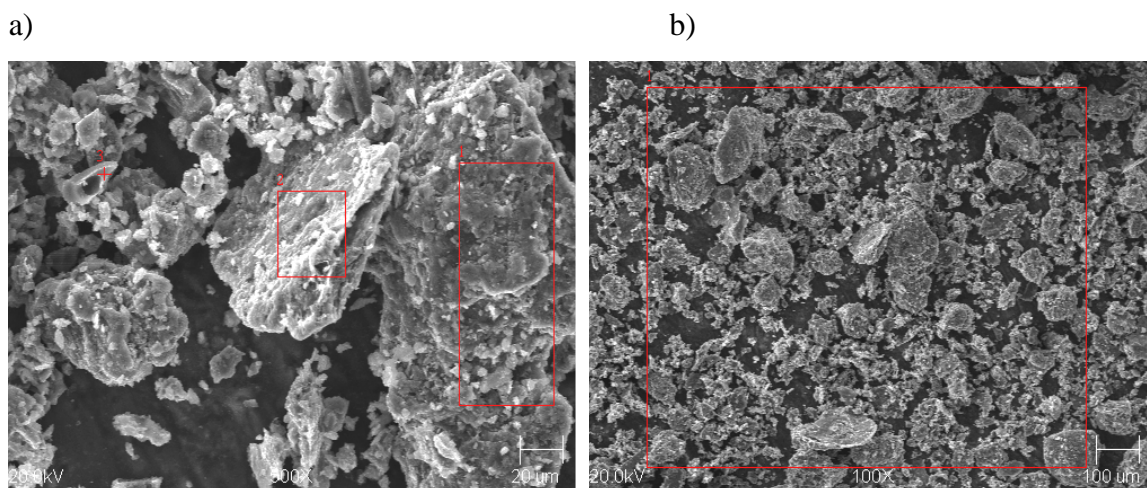
Rysunki 51 (a, b) i 52 (a, b) przedstawiają otrzymane obrazy mikroskopowe pyłu P3 i P4, natomiast w tabelach 23 i 24 podano ich skład chemiczny we wskazanych obszarach.



Rys. 51. Pył P3 powiększenie  $500\times$  (a) i  $100\times$  (b) oraz obszary analizy składu chemicznego [112]

Tabela 23. Skład chemiczny pyłu P3 [112]

Pierwiastek	Koncentracja, % mas.			
	Rysunek 51 a			Rysunek 51 b
	Obszar 1	Obszar 2	Obszar 3	
C	40.639	36.143	51.465	50.754
O	38.289	28.331	30.820	31.430
Na	1.008	2.609	0.534	0.737
Mg	0.933	0.941	0.529	0.514
Al	5.069	4.865	3.964	3.932
Si	12.625	11.350	10.732	10.646
S	0.048	0.000	0.047	0.128
K	0.150	1.218	0.252	0.160
Ca	0.358	2.290	0.446	0.690
Fe	0.882	9.519	1.211	1.009



Rys. 52. Pył P4 powiększenie  $500\times$  (a),  $100\times$  (b) oraz obszary analizy składu chemicznego [112]

Tabela 24. Skład chemiczny pyłu P4 [112]

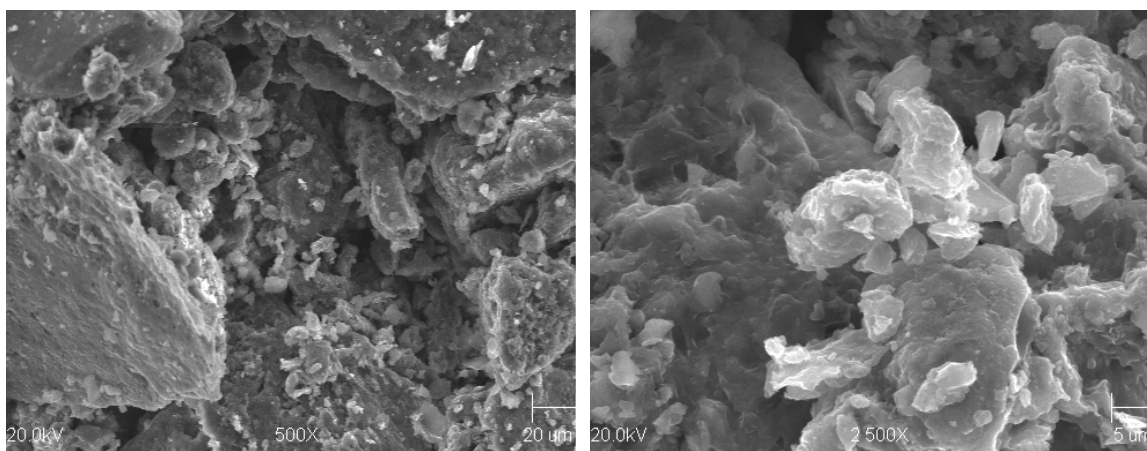
Pierwiastek	Koncentracja, %			
	Rysunek 73 a			Rysunek 73 b
	Obszar 1	Obszar 2	Obszar 3	
C	48.023	47.736	87.400	49.146
O	32.853	32.828	10.584	28.594
Na	0.676	0.608	0.274	0.774
Mg	0.519	0.569	0.057	0.388
Al	4.798	4.968	0.355	7.201
Si	11.392	11.534	0.779	10.038
S	0.083	0.138	0.167	0.000
K	0.199	0.093	0.060	0.062
Ca	0.339	0.325	0.039	0.358
Fe	1.118	1.201	0.285	0.654
As	-	-	-	0.822
Cd	-	-	-	0.348
Sb	-	-	-	0.361
Bi	-	-	-	1.253

Jak wynika z tabel 23 i 24, skład chemiczny pyłu P3 i P4 nie odbiega w znaczący sposób od składu chemicznego pyłu P1 i P2.

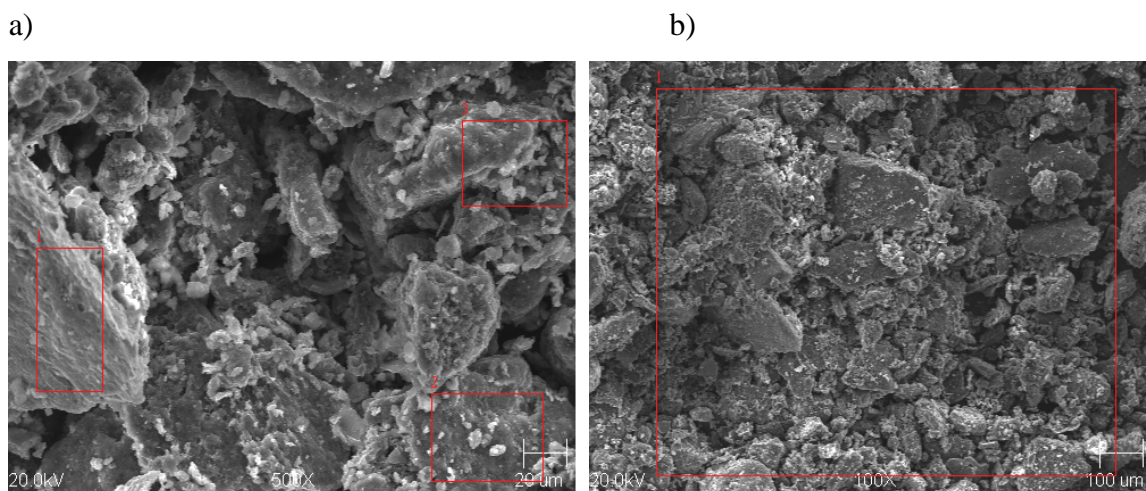
Mikroskopowy obraz pyłu P5 ilustrują rysunki 53 (a, b) i 54 (a, b).

a)

b)



Rys. 53. Pył P5 powiększenie 500 × (a) i 2500 × (b) [112]



Rys. 54. Pył P5 powiększenie 500 × (a), 100 × (b) oraz obszary analizy składu chemicznego [112]

W tabeli 25 zamieszczono analizę składu chemicznego z obszarów zaznaczonych na rysunku 54 a i 54 b.

Tabela 25. Skład chemiczny pyłu P5 [112]

Pierwiastek	Koncentracja, %			
	Rysunek 54 a			Rysunek 54 b
	Obszar 1	Obszar 2	Obszar 3	
C	52.166	40.214	57.789	44.432
O	27.311	38.961	29.718	34.899
Na	0.708	0.976	0.435	0.788
Mg	0.427	0.720	0.522	0.661
Al	3.937	5.323	2.675	4.391
Si	10.873	12.316	6.912	12.255
S	0.185	0.059	0.110	0.245
K	0.522	0.468	0.230	0.215
Ca	1.170	0.318	0.404	0.307
Fe	2.700	0.645	1.205	1.359
Cd	-	-	-	0.231
Sb	-	-	-	0.217

Na podstawie analizy składu chemicznego można stwierdzić, że średnia ilość krzemionki w pyłe P5 (powyżej 12%) jest największa spośród wszystkich badanych pyłów.

Badania wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego pozwalają określić tylko przybliżony skład chemiczny. Nie odnoszą się one do całej objętości próbki, gdyż analiza wykonywana jest na powierzchni. Dodatkowo wykonana jest punktowo, więc uzyskane wyniki trzeba traktować orientacyjnie.

Duże powiększenie jakie daje mikroskop skaningowy pozwala dostrzec istotne szczegóły. W przypadku materiałów takich jak montmorillonit czy bentonit są nimi charakterystyczne blaszki, z których zbudowane są te minerały. Na obrazach mikroskopowych pyłów z suchego odpylania można zauważyć charakterystyczne „oklejanie” ziaren piasku kwarcowego pojedynczymi blaszkami bentonitu.

*Skład chemiczny, granulometryczny oraz właściwości fizykochemiczne pyłów z suchego odpylania mas z bentonitem nie różnią się w istotny sposób od tych parametrów dla wyjściowych mieszanek bentonitowo – węglowych. Zawartość cennych składników w pyłach kwalifikuje je jako dodatek do mas w procesie odświeżania. W dalszej części pracy przedstawiono wyniki badań właściwości wytrzymałościowych i technologicznych mas formierskich z dodatkiem pyłów.*

## **5. Opracowanie sposobów zagospodarowania pyłów z odpylania stacji przerobu mas z bentonitem**

W oparciu o przeprowadzone badania podstawowe zaproponowano trzy sposoby zagospodarowania pyłów z suchego odpylania stacji przerobu mas z bentonitem:

- 1. dodatek do mas w trakcie odświeżania masy używanej,*
- 2. sporządzanie mieszanek bentonitu z pyłem,*
- 3. granulacja pyłów w celu ich łatwiejszego transportu i składowania.*

Dotychczas stosowany w odlewni proces odświeżania masy używanej opierał się na wprowadzeniu do niej odpowiedniej ilości świeżego piasku kwarcowego, mieszanki bentonitowo – węglowej i ściśle określonej ilości wody. Zaproponowany w pracy nowy sposób odświeżania polega na wprowadzeniu do masy używanej, obok wymienionych składników, określonej ilości pyłów. Pozwala to na zagospodarowanie całości pyłów powstających w wyniku odpylania stacji przerobu mas z bentonitem. Dzięki znacznej zawartości aktywnego bentonitu, pyły mogą stanowić częściowy zamiennik mieszanki bentonitowo – węglowej i piasku kwarcowego. Przeprowadzone badania wskazują, że dodatek pyłów do masy używanej nie powinien niekorzystnie wpływać na podstawowe parametry masy i pozwolić na otrzymanie odlewów spełniających wymagania jakościowe.

Warunkiem właściwego dozowania pyłu do masy formierskiej jest znajomość jest składu ilościowego i jakościowego. Dodatek pyłu musi uwzględniać bilans masy oraz być w zgodności z innymi składnikami masy [1].

Próby wprowadzenia pyłów do mas w czasie odświeżania rozpoczęto od przeprowadzenia obliczeń teoretycznych zawartości podstawowych składników w masach z dodatkiem 2% pyłu P2. Następnie wykonano szerokie badania właściwości wytrzymałościowych i technologicznych mas z dodatkiem pyłów.

## 5.1. Wprowadzenie pyłów do masy formierskiej

W celu określenia wpływu dodatku pyłów na podstawowe właściwości mechaniczne i technologiczne mas formierskich wykonano badania mas ze świeżych składników oraz badania masy używanej. W obu przypadkach do mas wprowadzano określoną ilość i rodzaj pyłów.

Badano następujące parametry:

- przepuszczalność  $P^w$ ,
- wytrzymałość na ściskanie  $R_c^w$ ,
- wytrzymałość na rozciąganie  $R_m^w$ ,
- wytrzymałość na ścinanie  $R_t^w$ ,
- płynność Dietera  $P_D$ ,
- osypliwość  $S$ ,
- zagęszczalność  $Z$ .

Do masy używanej wprowadzano różne ilości pyłu. Zmianie ulegał również dodatek mieszanki Kormix 75. Wykonano również badania wyżej wymienionych parametrów mas w zależności od rodzaju pyłu (mocy urządzeń odpylających, przy której został uzyskany).

Ze względu na dużą ilość otrzymanych danych w pracy przedstawiono przykładowe wyniki uzyskane dla mas z dodatkiem pyłów P2 i P5. Analiza chemiczna pyłów wskazuje, że pył P2 stanowi kompromis pomiędzy właściwym odpylaniem masy a zawartością w niej cennych składników wiążących.

### 5.1.1. Obliczenia ilości dodatku pyłów do masy formierskiej

W wyniku analizy chemicznej uzyskano podstawowy skład chemiczny masy formierskiej z bentonitem oraz pyłu z odpylania (P2). Wyniki badań zestawiono w tabeli 26. Na tej podstawie przeprowadzono obliczenia teoretyczne zawartości krzemionki, montmorillonitu oraz straty prażenia przy różnych sposobach odświeżania.

Tabela 26. Zawartość podstawowych składników w masie formierskiej z bentonitem oraz pyłe P2

Składnik masy	Podstawowe parametry materiałów wyjściowych		
	Zawartość krzemionki, %	Zawartość montmorillonitu, %	Strata prażenia, %
Piasek kwarcowy	98	-	-
Kormix 75	48,4	51,22	31,24
Pył P2	56,5	20,16	23,46

W tabeli 27 zamieszczono zestawienie obliczeń teoretycznej zawartości poszczególnych składników w masach odświeżanych.

Tabela 27. Zestawienie obliczeń udziału poszczególnych składników masy w zależności od sposobu odświeżania

Sposób odświeżania	Teoretyczny dodatek do masy formierskiej podczas odświeżania, % masowy		Strata prażenia
	krzemionka	montmorillonit	
<i>Odświeżanie dotychczasowe</i>			
Piasek kwarcowy - 3,2 % Kormix - 2,3 %	4,25	1,17	0,72
<i>Odświeżanie z dodatkiem pyłów</i>			
Pył P2 – 2 % Piasek kwarcowy – 2,3 % Kormix – 1,8 %	4,16	1,32	1,06
Pył P2 – 2 % Piasek kwarcowy – 2,0 % Kormix – 1,8 %	3,96	1,32	1,06
Pył P2 – 2 % Piasek kwarcowy – 2,3 % Kormix – 1,7 %	4,11	1,27	1,00
Pył P2 – 2 % Piasek kwarcowy – 2,1% Kormix – 1,8%	4,01	1,32	1,06

Jak wynika z obliczeń teoretycznych, aby uzyskać podobny skład masy odświeżanej z dodatkiem pyłu w stosunku do masy odświeżanej tylko świeżymi dodatkami należałoby zastosować 2% pyłu, 2,3% piasku kwarcowego oraz 1,7% mieszanki Kormix 75. Parametry masy są wówczas zbliżone zarówno pod względem zawartości krzemionki i montmorylonitu (lub nawet wyższe) jak i pod względem strat prażenia.

Wskazany sposób odświeżania pozwala zaoszczędzić ponad 1% piasku kwarcowego oraz 0,5% świeżego bentonitu. Dodatkowo można zagospodarować stosunkowo dużą ilość pyłu stanowiącego odpad poprodukcyjny.

### 5.1.2. Analiza chemiczna wybranych odświeżonych mas formierskich

Spośród kilku sposobów odświeżania mas formierskich wybrano cztery. Wykonano dla nich analizę chemiczną. Sposób ich odświeżania przedstawia tabela 28.

Tabela 28. Skład wagowy odświeżanych mas (procenty masowe)

Składnik masy	Masa 1 [%]	Masa 2 [%]	Masa 3 [%]	Masa 4 [%]
Masa zwrotna	100	100	100	100
Piasek kwarcowy	3,2	2,0	2,0	2,0
Kormix 75	2,3	1,8	1,8	1,0
Pył P2	-	2,5	5	5

W tabeli 29 zamieszczono porównanie wyników analizy chemicznej dla masy używanej bezpośrednio po wybiciu z formy, masy używanej nawilżonej, odświeżonej dotychczasowym sposobem oraz mas odświeżanych z dodatkiem pyłu z odpylania stacji przerobu mas.

**Uwaga:** Masy MF2 i MZ2 (z okresu, w którym pobierano pył P2 - moc odciągowa wentylatorów wynosiła 80%) pochodzą z procesu produkcyjnego z odlewni. Masa odświeżona MO2 została odświeżona na linii technologicznej w odlewni, natomiast odświeżanie mas 1,2,3,4 przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych.

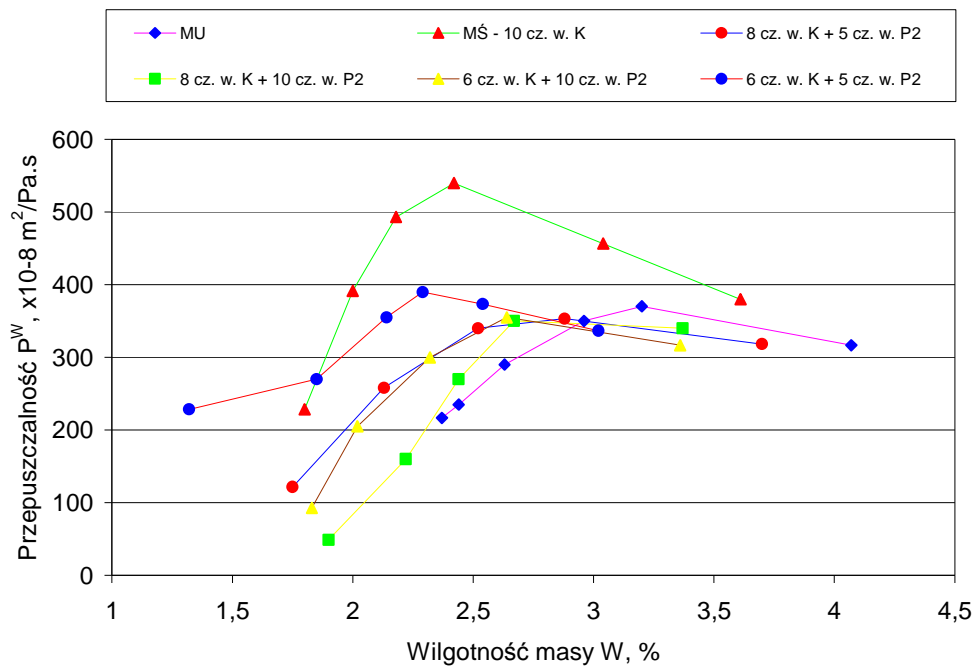
Tabela 29. Zestawienie wyników analizy chemicznej dla różnych rodzajów mas

Badany parametr	Masa MF 2	Masa MZ 2	Masa MO 2	Masa 1	Masa 2	Masa 3	Masa 4
Wilgotność względna W[%]	2,78	0,77	3,61	2,81	2,07	2,49	2,55
Lepiszczce całkowite LC [%]	13,46	11,76	12,71	11,97	11,38	12,97	11,88
Lepiszczce nieaktywne LNA [%]	3,20	2,58	3,12	3,05	2,87	3,03	2,78
Lepiszczce aktywne LA [%]	10,26	9,18	9,59	8,92	8,51	9,94	9,10
Strata prażenia D [%]	5,66	5,04	5,56	5,44	4,70	5,56	5,56
Zawartość montmorylonitu M [%]	8,13	6,50	7,48	8,13	7,64	7,97	7,64

### 5.1.3. Badania właściwości mas sporządzonych ze świeżych składników i mas z dodatkiem pyłów

W celu porównania właściwości masy świeżej z właściwościami mas z dodatkiem pyłu P2 i P5 wybrano cztery parametry: przepuszczalność, wytrzymałość na ściskanie, osypliwość i zagęszczalność.

Na rysunku 55 i 56 przedstawiono badania przepuszczalności masy świeżej odpowiednio: z pyłem P2 i P5.



Rys. 55. Przepuszczalność masy świeżej z pyłem P2

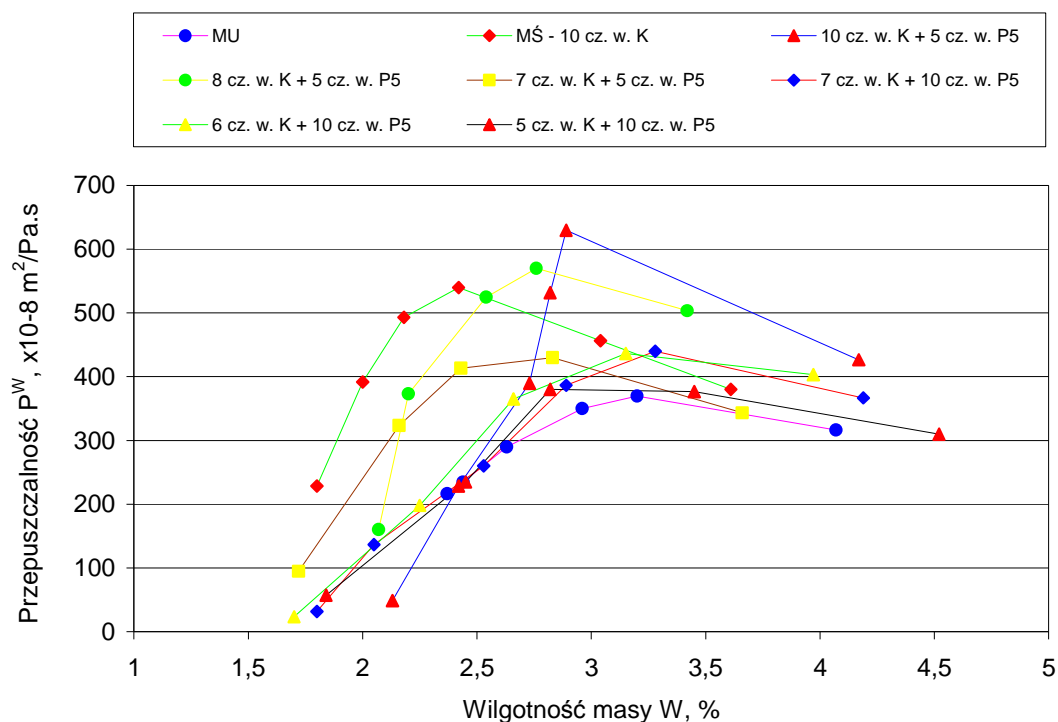
Objaśnienia symboli stosowanych w badaniach właściwości wytrzymałościowych i technologicznych mas formierskich:

*MU* – masa używana,

*MŚ* – masa świeża,

*K* – mieszanka bentonitowo – węglowa Kormix 75,

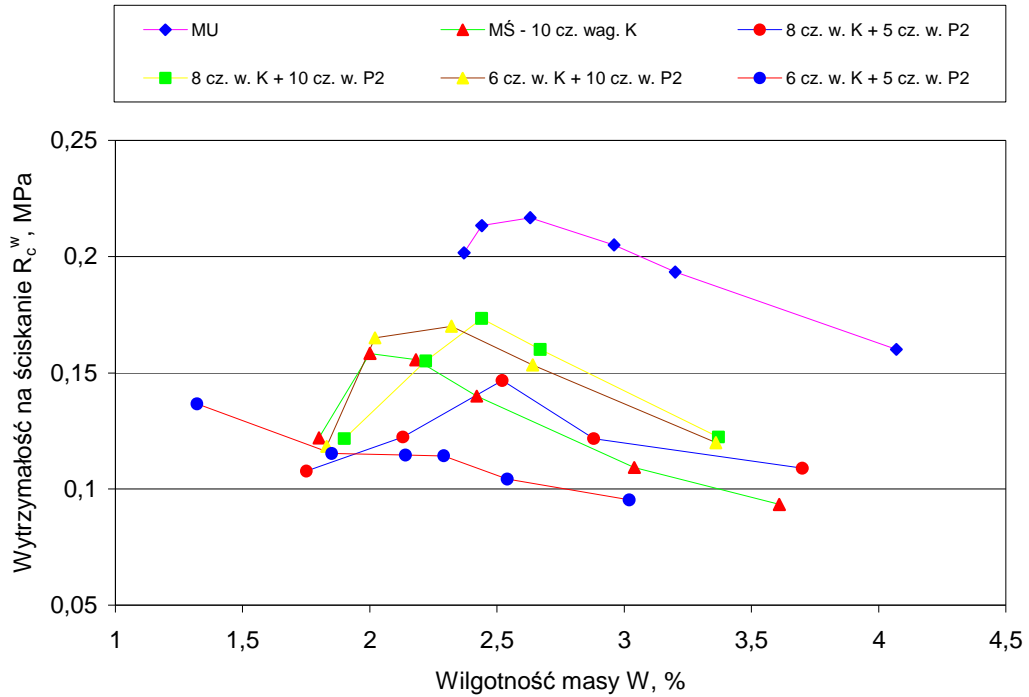
*P* - oznaczenie pyłów.



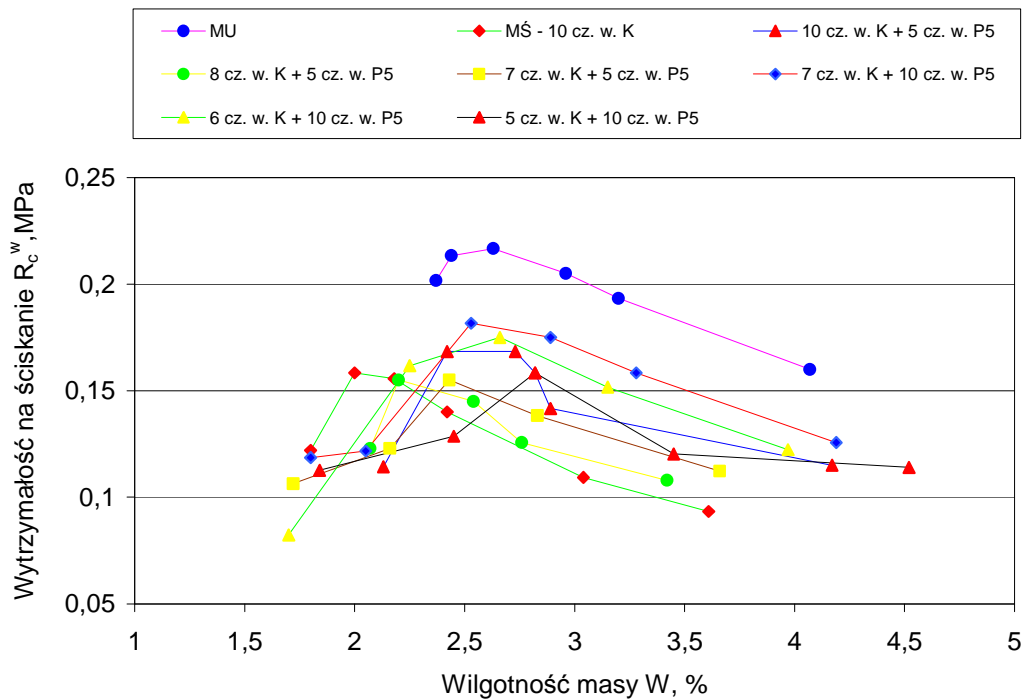
Rys. 56. Przepuszczalność masy świeżej z pyłem P5

Badania przepuszczalności mas formierskich sporządzonych ze świeżych składników pokazują niekorzystny wpływ dodatku pyłów. Rodzaj wprowadzanego pyłu nie ma większego znaczenia. Spadek przepuszczalności mas wynika zapewne ze zwiększenia udziału substancji pyłowych w masie (mieszanka bentonitowo – węglowa i pył).

Rysunki 57 i 58 przedstawiają wpływ dodatku pyłu P2 i P5 na wytrzymałość na ścislenie.



Rys. 57. Wytrzymałość na ściskanie masy świeżej z pyłem P2

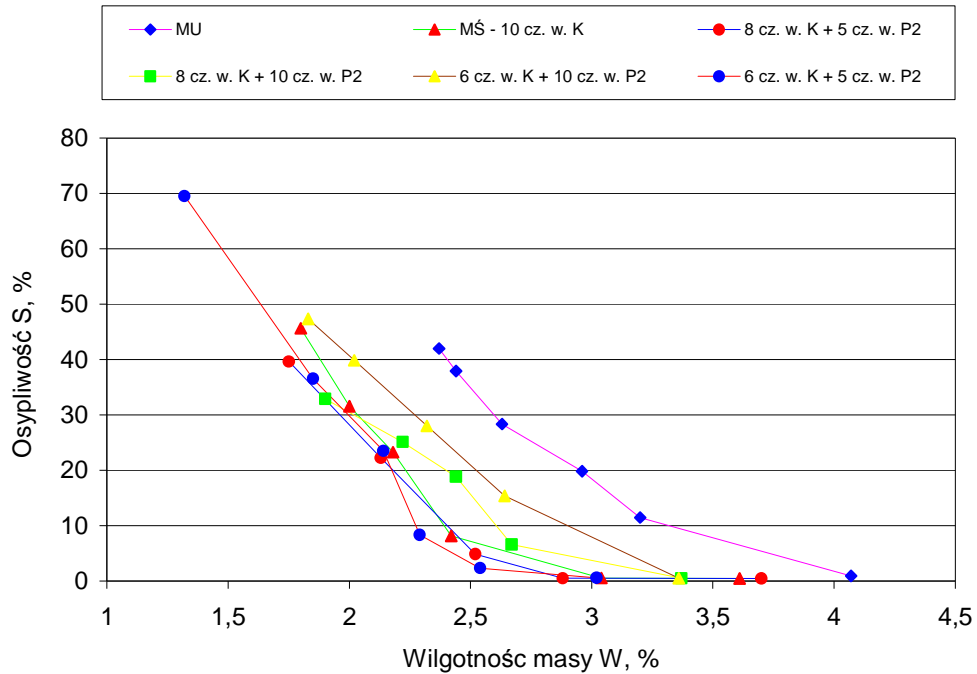


Rys. 58. Wytrzymałość na ściskanie masy świeżej z pyłem P5

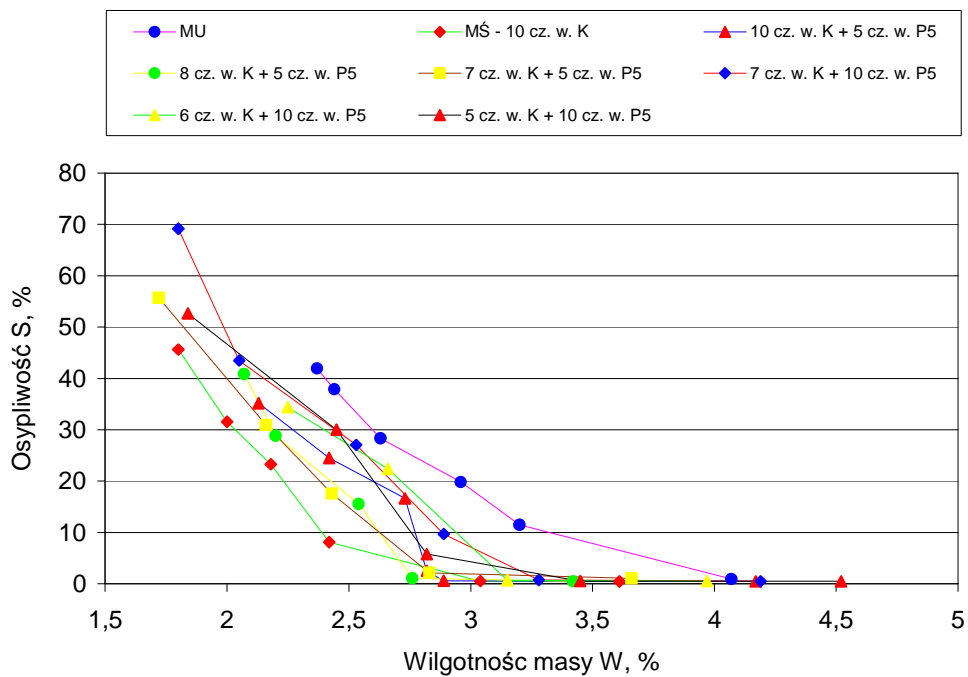
Jak wynika z rysunku 56 i 57, zastąpienie 2 części wagowych mieszanki bentonitowo – węglowej pyłem w ilości 5 części wagowych nie wpływa w istotny sposób na wytrzymałość na ściskanie mas. Masa ta uzyskuje lepsze parametry przy wyższej wilgotności. Dodatek pyłu, przy zachowaniu tego samego udziału mieszanki bentonitowo – węglowej, wpływa pozytywnie na jej właściwości mechaniczne. Należy

również zauważyć, że wytrzymałość na ściskanie masy świeżej i mas świeżych z dodatkiem pyłów jest niższa niż masy używanej (MU).

Osypliwość mas sporządzonych ze świeżych składników z dodatkiem pyłów P2 i P5 ilustruje rysunek 59 i 60.



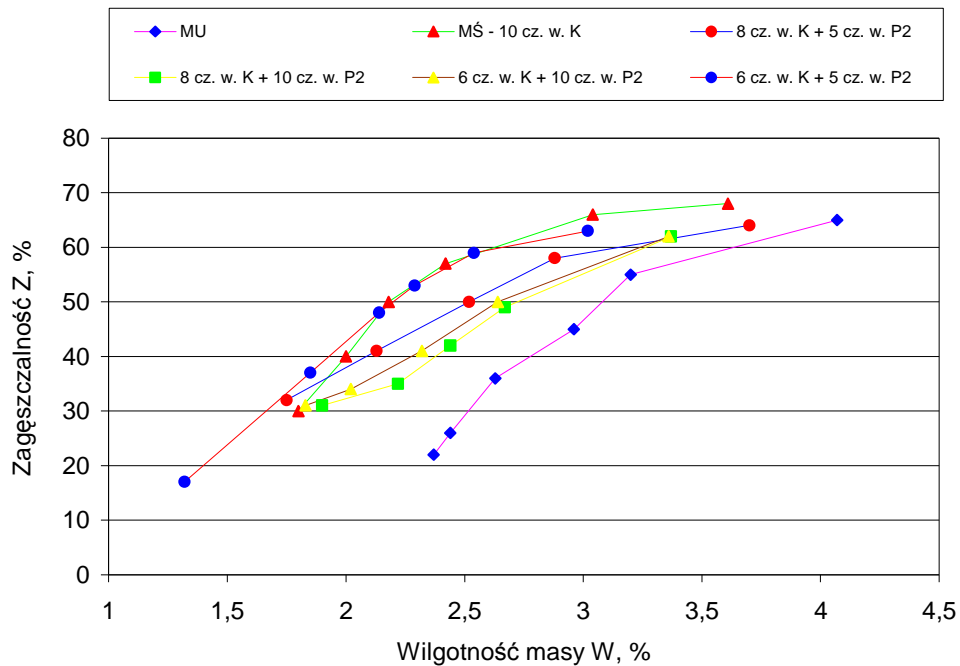
Rys. 59. Osypliwość masy świeżej z pyłem P2



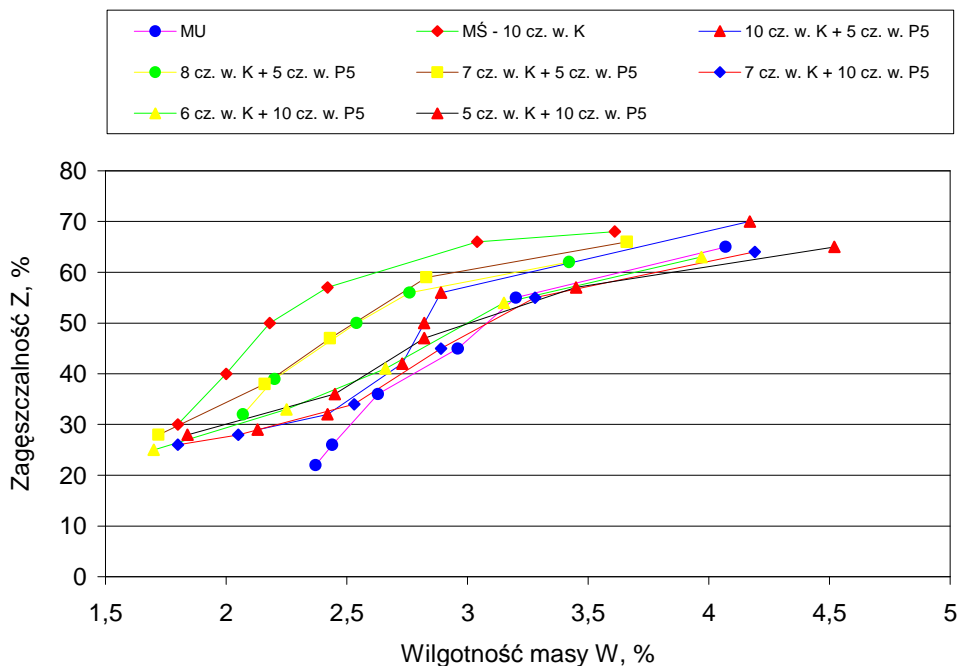
Rys. 60. Osypliwość masy świeżej z pyłem P5

Dodatek do masy świeżej 5 części wagowych pyłu, przy jednoczesnym zmniejszeniu udziału mieszanki bentonitowo – węglowej, nie wpływa w znaczący sposób na osypliwość. Mniejszą osypliwością charakteryzują się masy o wyższej wilgotności.

Rysunki 61 i 62 obrazują wpływ dodatku pyłów P2 i P5 na zagęszczalność mas świeżych.



Rys. 61. Zagęszczalność masy świeżej z dodatkiem pyłu P2



Rys. 62. Zagęszczalność masy świeżej z dodatkiem pyłu P5

Wynika z nich, że dodatek 5 części wagowych pyłu wpływa na zmianę tego parametru. Wzrost udziału pyłu w masie powoduje przesunięcie wyższych wartości zagęszczalności w kierunku większej wilgotności.

Podsumowując badania właściwości technologicznych świeżych mas z dodatkiem pyłów P1, P2, P3, P4 i P5 należy zauważyć, że:

- bez względu na rodzaj pyłu przepuszczalność mas zmniejsza się wraz ze wzrostem składników pylistych w masie,
- rodzaj pyłu wprowadzanego podczas odświeżania nie ma znaczącego wpływu na wytrzymałość na ściskanie,
- osypliwość mas z dodatkiem pyłów zmienia się również w niewielkim stopniu, przy czym wyższe wartości zagęszczalności przesunięte są w kierunku większej wilgotności.

Lepsze parametry technologiczne (przepuszczalność, osypliwość, zagęszczalność) mas z pyłami uzyskuje się przy wyższej wilgotności. Związane jest to z wprowadzeniem dodatkowych ilości frakcji drobnoziarnistej wraz z pyłem. Masy z dodatkiem pyłów miały najlepsze właściwości wytrzymałościowe w odniesieniu do masy sporządzonej ze świeżych składników przy wilgotności w zakresie 2,5 – 3,0 %.

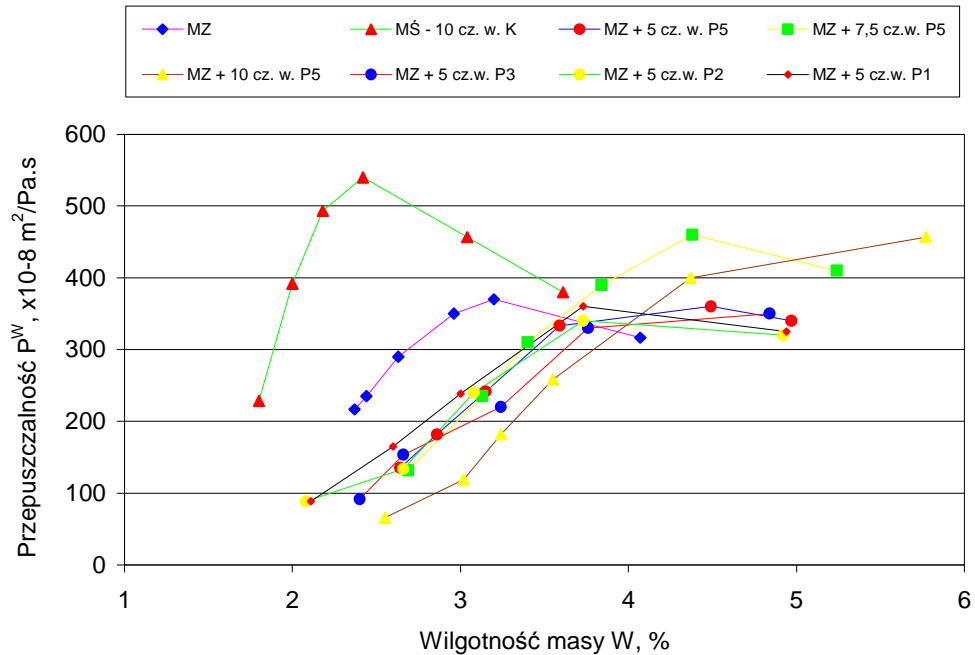
#### **5.1.4. Badania właściwości technologicznych i wytrzymałościowych masy używanej z dodatkiem pyłów**

Przedstawione w poprzednim rozdziale badania właściwości wytrzymałościowych i technologicznych dotyczyły mas sporządzonych ze świeżych składników, do których wprowadzano odpowiednie ilości pyłów. Wprowadzenie do masy używanej w odlewni określonych ilości pyłów, wymagało przeprowadzenia prób w warunkach laboratoryjnych.

W pracy zamieszczono wyniki badań mas używanej w odlewni z pyłami P1, P2, P3, P4 i P5 dla trzech parametrów: przepuszczalność  $P^w$ , wytrzymałość na ściskanie  $R_c^w$  i osypliwość  $S$ , natomiast szczegółowe wyniki pomiarów wszystkich parametrów przedstawiono dla mas z dodatkiem pyłu P2.

W pierwszej fazie badań wyznaczono parametry wytrzymałościowe i technologiczne masy używanej w odlewni, aby określić punkt odniesienia do oceny mas z dodatkiem pyłów. Następnie wprowadzano do niej różne ilości pyłów.

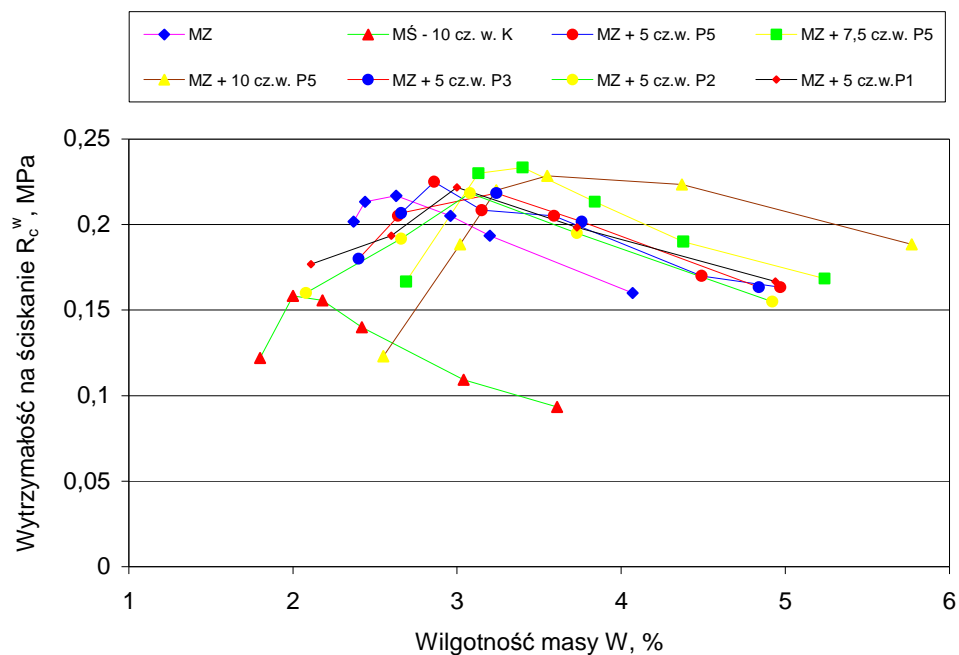
Na rysunku 63 zestawiono wyniki badań przepuszczalności masy używanej z dodatkiem pyłów.



Rys. 63. Przepuszczalność masy używanej z różnymi pyłami

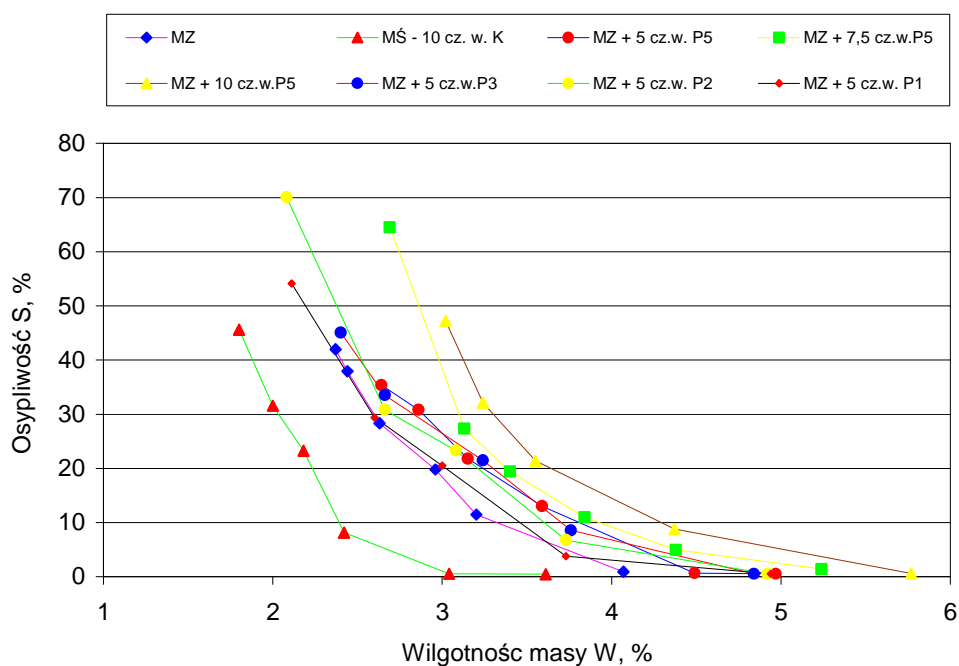
Z wykresów przepuszczalności masy używanej z dodatkiem pyłów w różnych ilościach wynika, że pyły zmniejszają przepuszczalność masy formierskiej i przesuwają większe wartości przepuszczalności w kierunku wyższych wilgotności. Związane jest to zapewne z tym, że pył jako frakcja drobnoziarnista zatyka pory między ziarnami piasku, podobnie zresztą jak dodawany do każdej masy bentonit. Należy więc przeprowadzić próby odlewania w takich masach, aby sprawdzić czy obniżenie przepuszczalności będzie miało wpływ na jakość odlewów. Rodzaj pyłu w bardzo niewielkim stopniu wpływa na przepuszczalność mas.

Rysunek 63 przedstawia zestawienie wyników wytrzymałości na ściskanie mas używanych w zależności od rodzaju pyłu. Również wytrzymałość na ściskanie masy formierskiej z różnymi dodatkami pyłów w niewielkim stopniu odbiega od wartości wytrzymałości masy używanej. Podobnie jak w przypadku przepuszczalności, maksimum wytrzymałości na ściskanie uzyskuje się przy wyższej wilgotności. Wzrost wytrzymałości związany jest z tym, że dodawany do mas pył zawiera jeszcze dużą ilość aktywnego bentonitu.



Rys. 64. Wytrzymałość na ściskanie masy używanej w zależności od rodzaju pyłu

Zestawienie wyników osypliwości mas używanych z dodatkiem pyłów przedstawiono na rysunku 65.

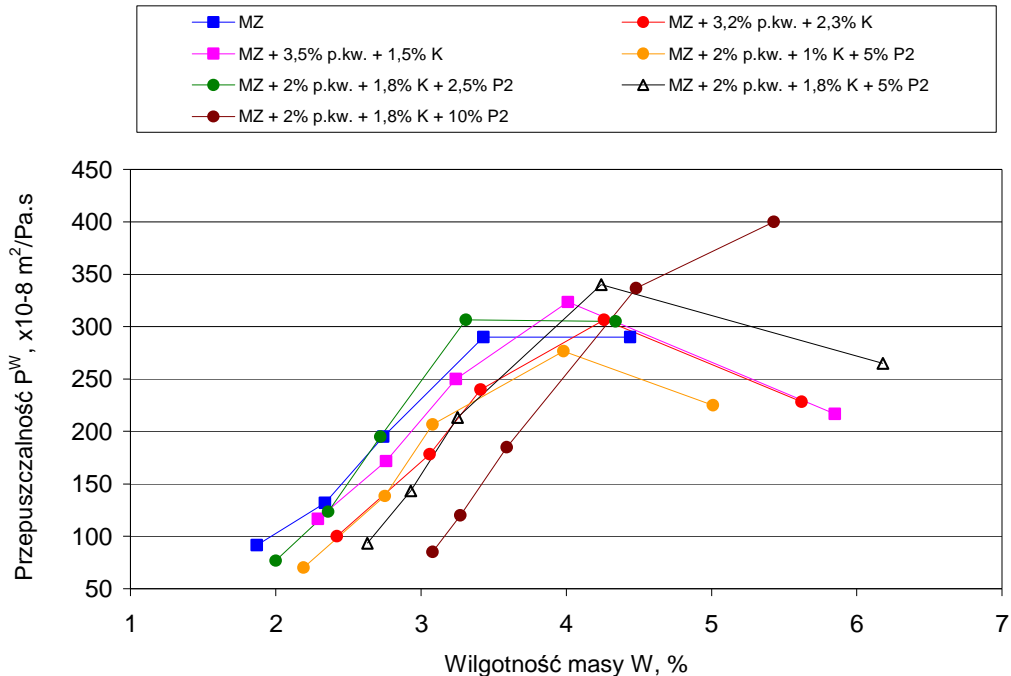


Rys. 65. Osypliwość masy używanej w zależności od rodzaju i udziału pyłu

Krzywa obrazująca osypliwość mas z dodatkiem pyłów w ilości 5 części wagowych pokrywa się z krzywą otrzymaną dla masy używanej. Dopiero przy

większym udziale pyłu w masie wymagana jest wyższa jej wilgotność, aby otrzymać podobne wartości osypliwości.

Na rysunku 66 przedstawiono przebieg krzywych przepuszczalności mas używanych z pyłem P2 w zależności od wilgotności.

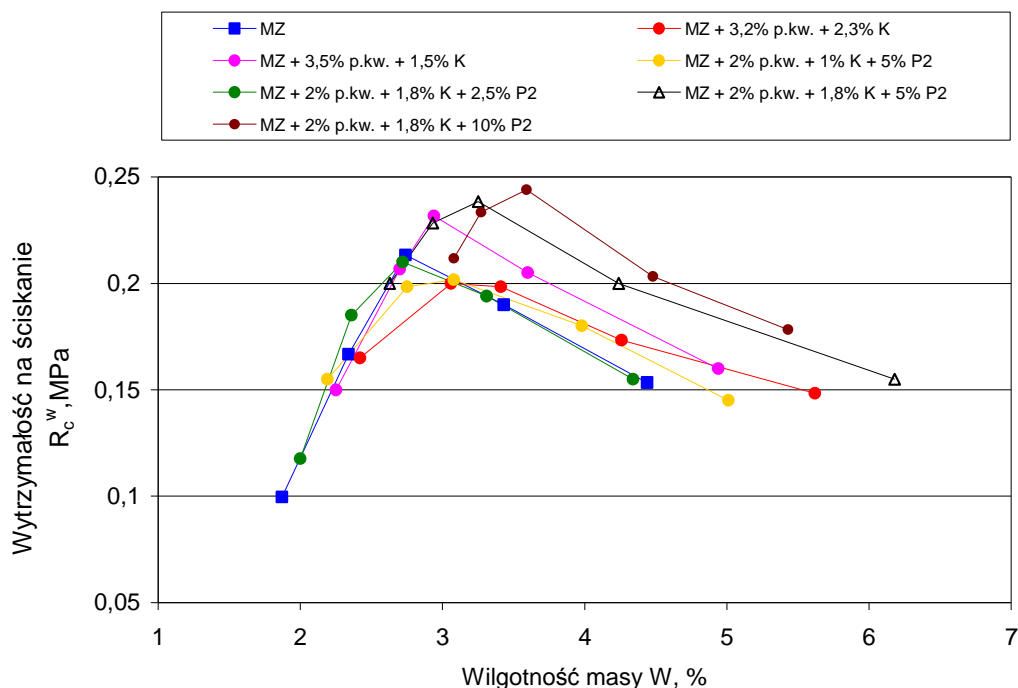


Rys. 66. Przepuszczalność masy używanej z dodatkiem pyłu P2 w zależności od wilgotności

Na podstawie wykonanych badań przepuszczalności masy używanej można stwierdzić, że:

- maksimum przepuszczalności dla masy używanej wynosi około  $280 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$  przy wilgotności 3,5%,
- masa używana odświeżana w odlewni żeliwa ma przepuszczalność rzędu  $300 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$  przy wilgotności 4,2%,
- według nowego sposobu odświeżania masy używanej zmniejszono ilość mieszanki Kormix 75 oraz piasku kwarcowego i zastąpiono te składniki pyłem z odpylania stacji przerobu mas (pył P2). Z przeprowadzonych badań wynika, że dodatek pyłu w ilości 2,5 – 5 części wagowych przy jednoczesnym ograniczeniu ilości mieszanki Kormix 75 oraz piasku kwarcowego nie ma wpływu na przepuszczalność,
- dodatek pyłu powyżej 5 części wagowych pogarsza przepuszczalność masy i przesuwa maksimum w kierunku wyższych wilgotności.

Zależność wytrzymałości na ściskanie masy używanej w funkcji wilgotności ilustruje rysunek 67.

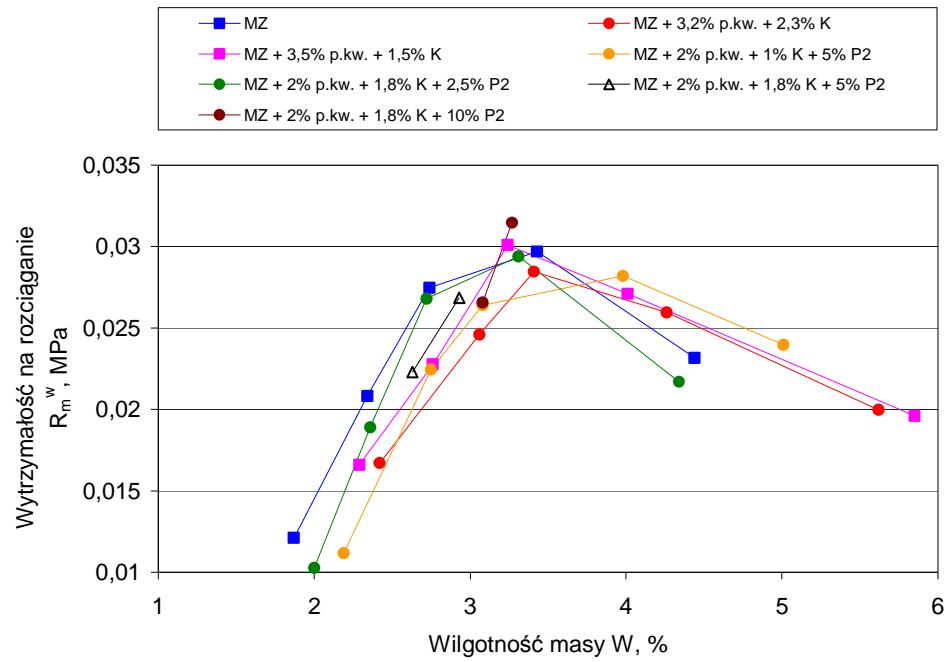


Rys. 67. Wytrzymałość na ściskanie masy używanej z dodatkiem pyłu P2

Badania wytrzymałości na ściskanie masy używanej pozwalają postawić następujące wnioski:

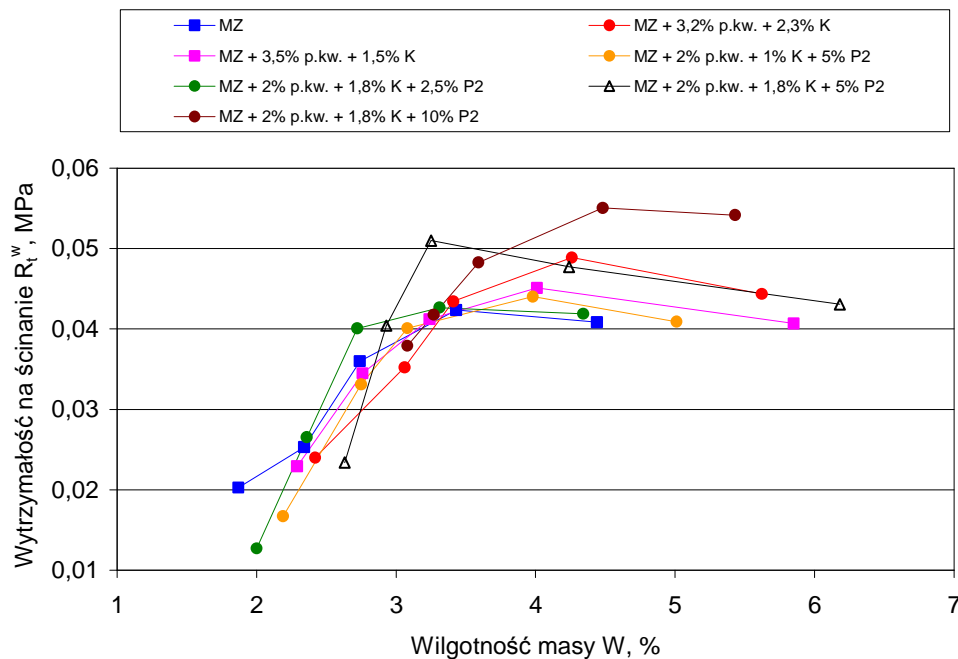
- masa odświeżana sposobem stosowanym w odlewni (2,3 cz. w. mieszanki bentonitowo – węglowej i 3,2 cz. w. piasku kwarcowego) osiąga maksimum wytrzymałości przy wilgotności 3,0 – 3,2%,
- wprowadzenie 2,5 – 5,0 części wagowych pyłu przy jednoczesnym zmniejszeniu dodatku mieszanki Kormix 75 (1,8 cz. w.) i piasku kwarcowego (2 cz. w.), poprawia wytrzymałość masy na ściskanie, przy zachowaniu tej samej wilgotności.

Na rysunku 68 przedstawiono zależność wytrzymałość na rozciąganie masy używanej w zależności od jej składu i wilgotności. Wynika z niego, że dodatek pyłu z odpylania stacji przerobu mas nie ma wpływu na wytrzymałość masy na rozciąganie.



Rys. 68. Wytrzymałość na rozciąganie masy używanej z pyłem P2

Wyniki pomiaru wytrzymałości na ścinanie mas używanych przy zmiennym dodatku pyłu P2 przedstawiono na rysunku 69.

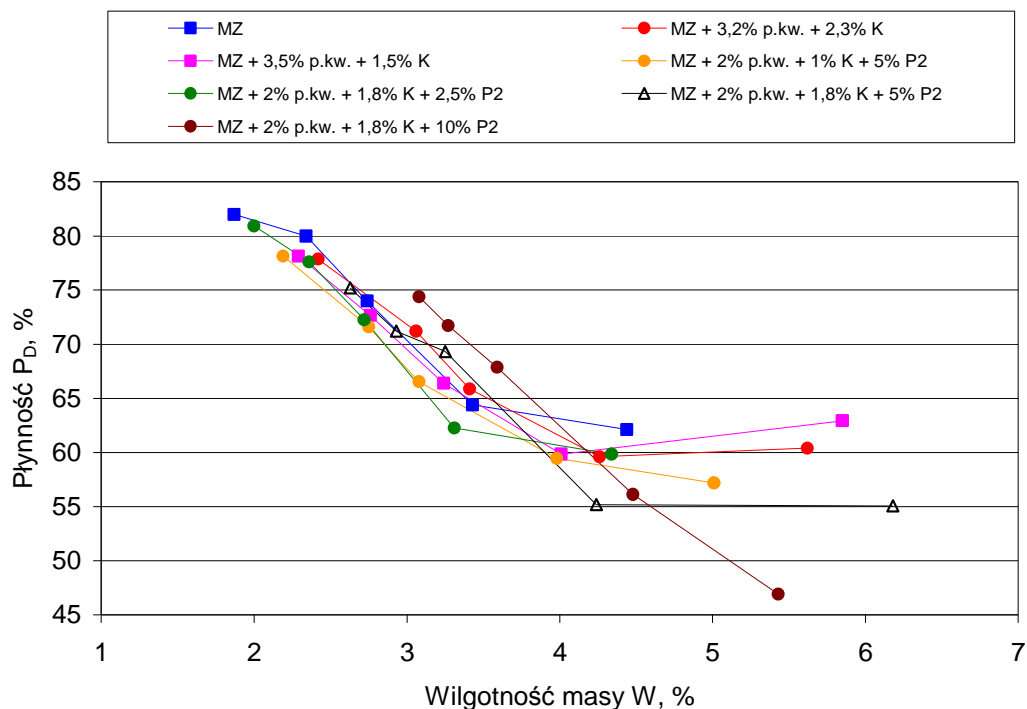


Rys. 69. Wytrzymałość na ścinanie masy używanej przy zmiennym dodatku pyłu P2

Wprowadzenie do masy używanej pyłu w ilości 2,5 cz. w. nie ma wpływu na wytrzymałość masy na ścinanie. Zwiększenie ilości pyłu do około 5 cz. w. poprawia

wytrzymałość masy o około 20%, przy tej samej wilgotności. Dodatek 10 cz. w. pyłu w znaczący sposób poprawia wytrzymałość, lecz przy wyższej wilgotności.

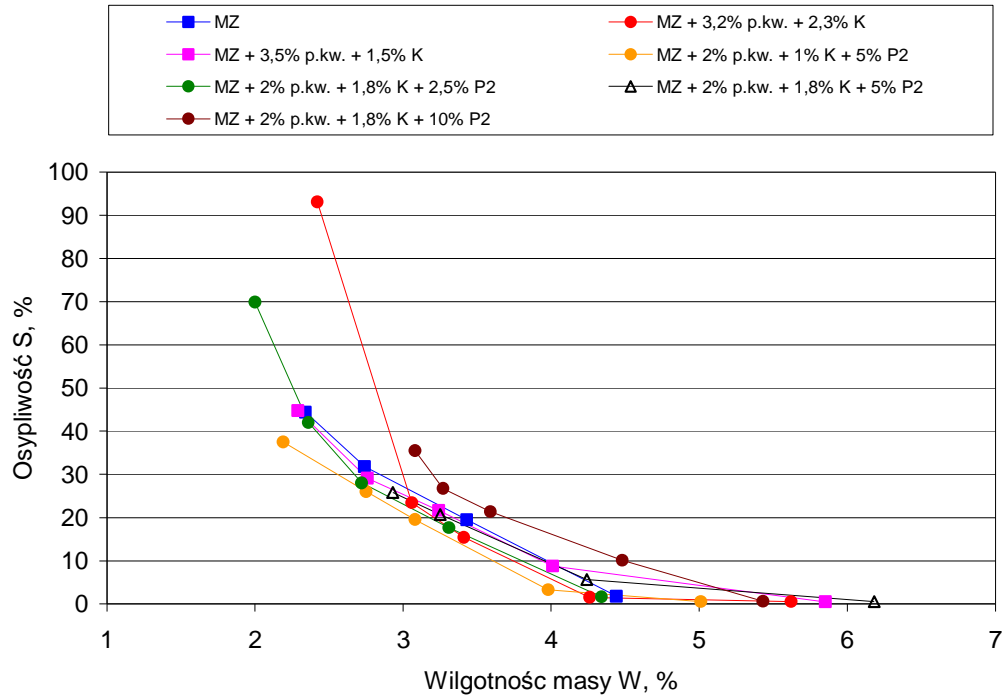
Kolejnym parametrem technologicznym określonym w badaniach masy używanej z dodatkiem pyłu P2 była płynność Dieterta. Uzyskane wyniki przedstawia rysunek 70.



Rys. 70. Płynność Dieterta masy używanej z pyłem P2

Płynność masy formierskiej z dodatkiem pyłu do około 5 cz. w. nie ulega zmianie. Dopiero po wprowadzeniu do masy 10 cz. w. pyłu płynność wyraźnie obniża się.

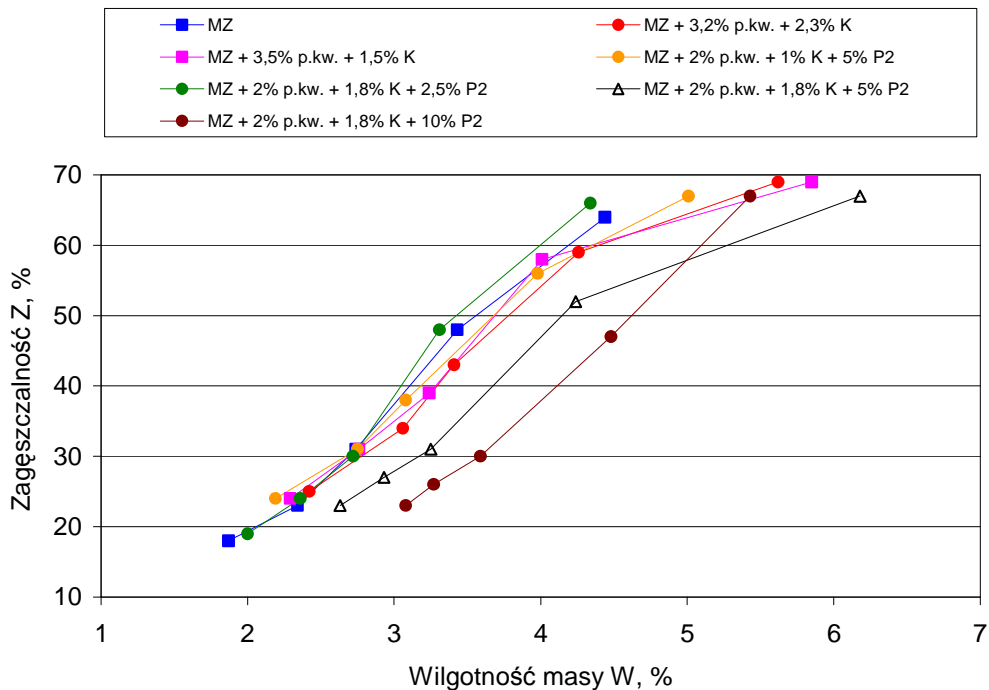
Ważnym parametrem technologicznym mającym wpływ na uzyskanie odlewu o wymaganych parametrach jakościowych jest osypliwość masy. Wyniki badań dla masy używanej z pyłem P2 zilustrowano na rysunku 71.



Rys. 71. Osypliwość masy używanej z pyłem P2

Dodatek pyłu zmniejsza skłonność masy formierskiej do osypywania się w stosunku do masy odświeżanej sposobem dotychczas stosowanym w odlewni.

Rysunek 72 obrazuje wpływ dodatku pyłu P2 do masy używanej na jej zagęszczalność.



Rys. 72. Zagęszczalność masy używanej z pyłem P2 w funkcji wilgotności

Zagęszczalność masy formierskiej z 2,5 cz. w. dodatkiem pyłu nie ulega zmianie. Dopiero wprowadzenie 5 cz. w. oraz 10 cz. w. pyłu ma duży wpływ na obniżenie tego parametru.

Podsumowując badania właściwości technologicznych mas z pyłami z odpylania stacji przerobu mas należy zauważyć, że dodatek pyłu do masy używanej w ilości do 5% części wagowych praktycznie nie zmienia jej właściwości. Obniża jedynie przepuszczalność. Na wartość zagęszczalności czy płynności nie ma większego wpływu, a w zdecydowany sposób poprawia wytrzymałość masy. Biorąc pod uwagę rodzaj pyłu tzn. moc urządzeń, przy których został odzyskany, najbardziej uzasadniony pod względem technologicznym i ekonomicznym wydaje się wybór pyłu P2, który odpowiada odpylaniu przy 80% mocy urządzeń odpylających.

Zaproponowany nowy sposób odświeżania masy używanej poprzez zmniejszenie dodatku mieszanki bentonitowo – węglowej oraz piasku kwarcowego i wprowadzenie pyłu z odpylania stacji przerobu mas pozwala na uzyskanie dobrych właściwości technologicznych masy formierskiej oraz zagospodarowanie dużych ilości pyłów, stanowiących odpad przemysłowy. Dzięki temu zmniejsza się niekorzystny wpływ odlewni na środowisko i obniżają koszty jej funkcjonowania, poprzez oszczędności na dodatkach do mas formierskich oraz wyeliminowanie opłat za składowanie odpadów.

## 5.2. Wykonanie odlewów próbnych w masach z dodatkiem pyłu

### 5.2.1. Próby półprzemysłowe

W celu weryfikacji badań laboratoryjnych właściwości mas z dodatkiem pyłów wykonano serię odlewów próbnych. Badania przeprowadzono w jednej z krajowych odlewni żeliwa. Formy zalewano żeliwem wysokofosforowym P-10 o składzie (założonym):

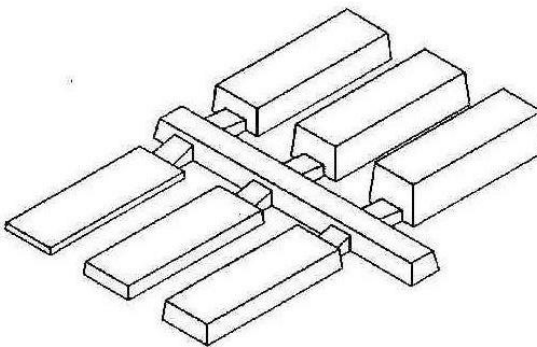
- C 3,0 – 3,2%,
- Si 1,4 – 1,8%,
- Mn 0,5 – 0,7%,
- P 0,9 – 1,1%,
- S do 0,12%.

Próby rozpoczęto od przygotowania masy ze świeżych składników o składzie:

- piasek kwarcowy 100 cz.w.,
- mieszanka Kormix 10 cz.w..

Wykonano cztery formy. W dwóch zaformowano zestawy płytek wzorcowych (rys. 73), w dwóch następnych – klocki hamulcowe (asortyment produkowany w odlewni - rys. 74). Masa odlewów z układem wlewowym wynosiła:

- odlew klocka 12,25 kg,
- odlew płytek 8 kg.



Rys. 73. Model schodkowy płytek wzorcowych



Rys. 74. Forma do wykonania prób półprzemysłowych

Otrzymane właściwości masy sporządzonej ze świeżych składników:

- zagęszczalność  $Z = 65\%$ ,
- przepuszczalność  $P^w = 285 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,
- wytrzymałość na ściskanie  $R_c^w = 0,088 \text{ MPa}$ ,
- wilgotność  $W = 3,86\%$ .

Po zalaniu i wybiciu odlewów dokonano oceny jakości powierzchni odlewów. Odlewy wykonane w I cyklu obiegu masy przedstawia rysunek 75.



Rys. 75. Odlewy z I cyklu obiegu masy

Następnie masę z pierwszego cyklu obiegu masy podzielono na dwie części. Jedną część masy odświeżano wg sposobu dotychczas stosowanego w odlewni (wariant 1), drugą część odświeżano z dodatkiem pyłu (wariant 2). Wykonano pięć cykli obiegu masy. Skład mas z poszczególnych części (sposobów odświeżania) podano w tabeli 30.

Tabela 30. Skład mas dla dwóch sposobów odświeżania masy

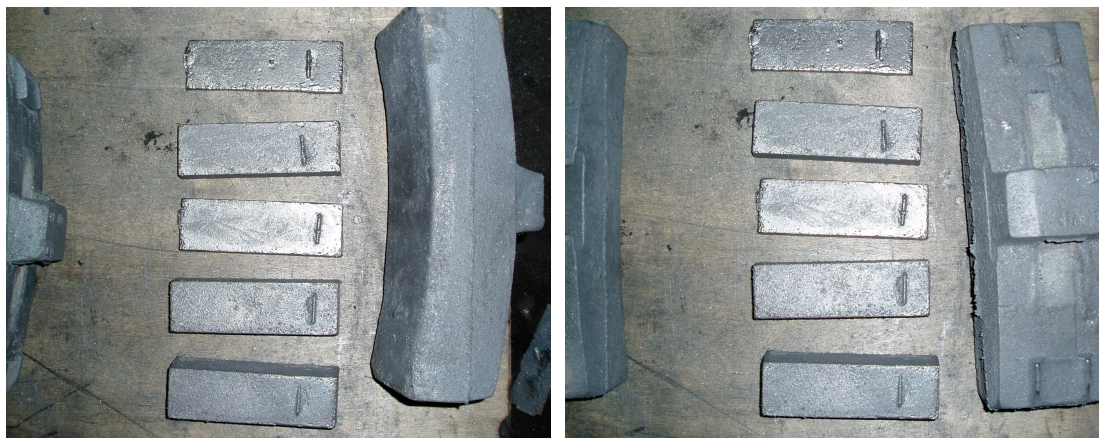
Składnik masy	Masa odświeżana dotychczas stosowanym sposobem, cz. w.	Masa odświeżana z dodatkiem pyłu, cz. w.
masa z I cyklu	100	100
piasek kwarcowy	3,2	2,0
Kormix 75	2,3	1,8
pył P2	-	2,5

## II cykl obiegu masy

**Wariant 1** - otrzymane właściwości masy:

- zagęszczalność  $Z = 54\%$ ,
- przepuszczalność  $P^w = 390 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,
- wytrzymałość na ściskanie  $R_c^w = 0,142 \text{ MPa}$ ,
- wilgotność  $W = 3,29 \%$ .

Odlewy wykonane w II cyklu obiegu masy według wariantu 1 przedstawiono na rysunku 76.

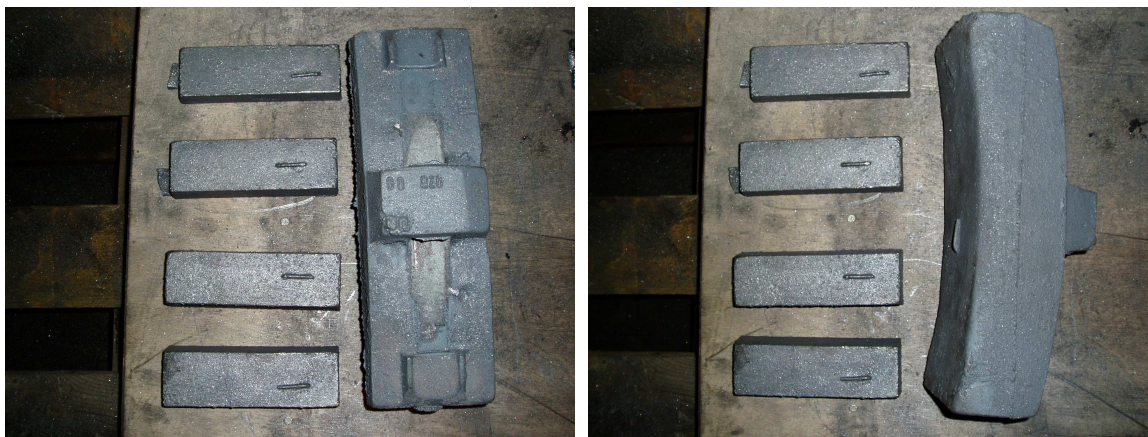


Rys. 76. Odlewy z II cyklu obiegu masy – wariant 1

**Wariant 2** - otrzymane właściwości masy:

- zagęszczalność  $Z = 57\%$ ,
- przepuszczalność  $P^w = 305 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,
- wytrzymałość na ściskanie  $R_c^w = 0,14 \text{ MPa}$ ,
- wilgotność  $W = 3,68 \%$ .

Odlewy wykonane w II cyklu obiegu masy według wariantu 2 przedstawiono na rysunku 77.



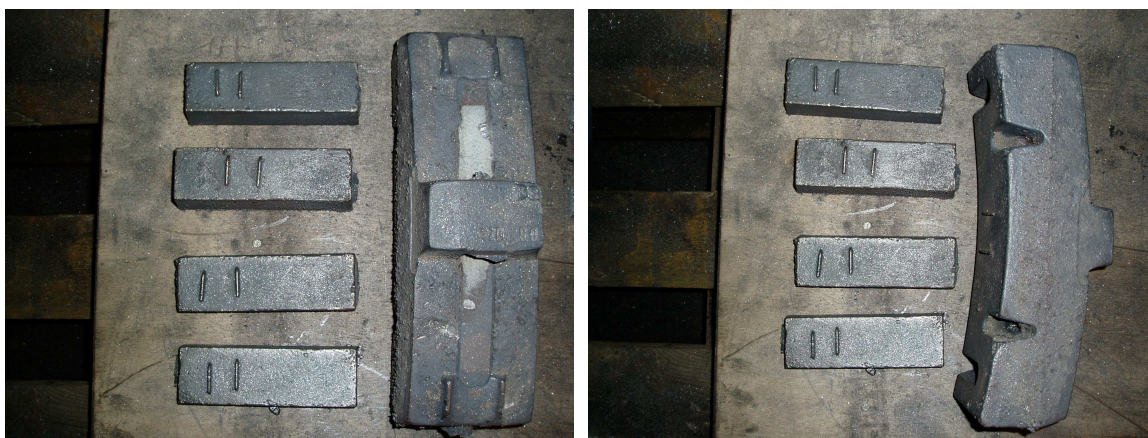
Rys. 77. Odlewy z II cyklu obiegu masy – wariant 2

### III cykl obiegu masy

**Wariant 1** – otrzymane właściwości masy:

- zagęszczalność  $Z = 68 \%$ ,
- przepuszczalność  $P^w = 215 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,
- wytrzymałość na ściskanie  $R_c^w = 0,125 \text{ MPa}$ ,
- wilgotność  $W = 5,46 \%$ .

Odlewy wykonane w III cyklu obiegu masy według wariantu 1 zilustrowano na rysunku 78.



Rys. 78. Odlewy z III cyklu obiegu masy – wariant 1

**Wariant 2** – otrzymane właściwości masy:

- zagęszczalność  $Z = 61 \%$ ,
- przepuszczalność  $P^w = 235 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,

- wytrzymałość na ściskanie  $R_c^w = 0,137 \text{ MPa}$ ,
- wilgotność  $W = 4,79 \%$ .

Na rysunku 79 przedstawiono odlewy wykonane w III cyklu obiegu masy według wariantu 2.



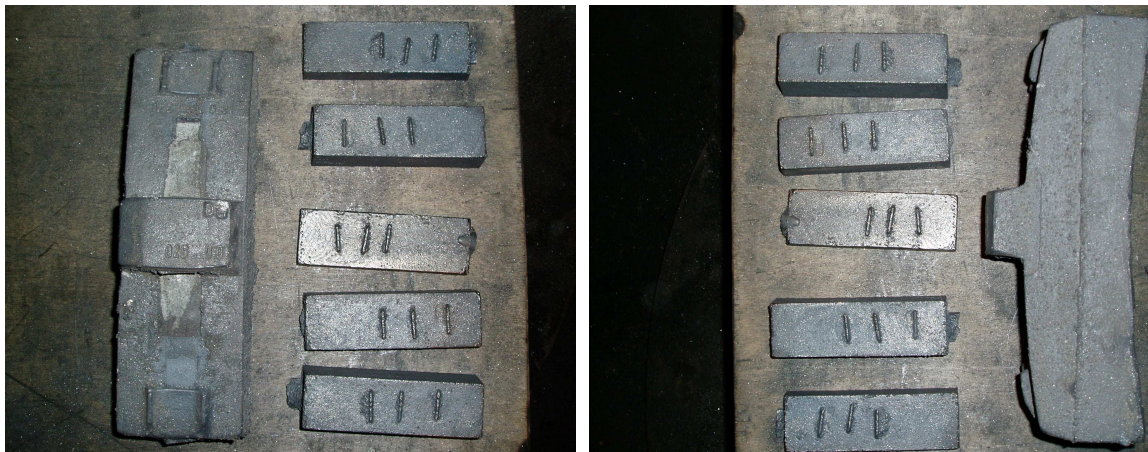
Rys. 79. Odlewy z III cyklu obiegu masy – wariant 2

#### **IV cykl obiegu masy**

**Wariant 1** – otrzymane właściwości masy:

- zagęszczalność  $Z = 53\%$ ,
- przepuszczalność  $P^w = 292 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,
- wytrzymałość na ściskanie  $R_c^w = 0,145 \text{ MPa}$ ,
- wilgotność  $W = 4,49 \%$ .

Odlewy wykonane w IV cyklu obiegu masy według wariantu 1 ilustruje rysunek 80.



Rys. 80. Odlewy z IV cyklu obiegu masy – wariant 1

**Wariant 2** – otrzymane właściwości masy:

- zagęszczalność  $Z = 51 \%$ ,
- przepuszczalność  $P^w = 265 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,
- wytrzymałość na ściskanie  $R_c^w = 0,158 \text{ MPa}$ ,
- wilgotność  $W = 4,66 \%$ .

Odlewy wykonane w IV cyklu obiegu masy według wariantu 2 przedstawiono na rysunku 81.



Rys. 81. Odlewy z IV cyklu obiegu masy – wariant 2

**V cykl**

**Wariant 1** – otrzymane właściwości masy:

- zagęszczalność  $Z = 48 \%$ ,
- przepuszczalność  $P^w = 290 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,
- wytrzymałość na ściskanie  $R_c^w = 0,165 \text{ MPa}$ ,
- wilgotność  $W = 4,18 \%$ .

Odlewy wykonane w II cyklu obiegu masy według wariantu 1 ilustruje rysunek 82.

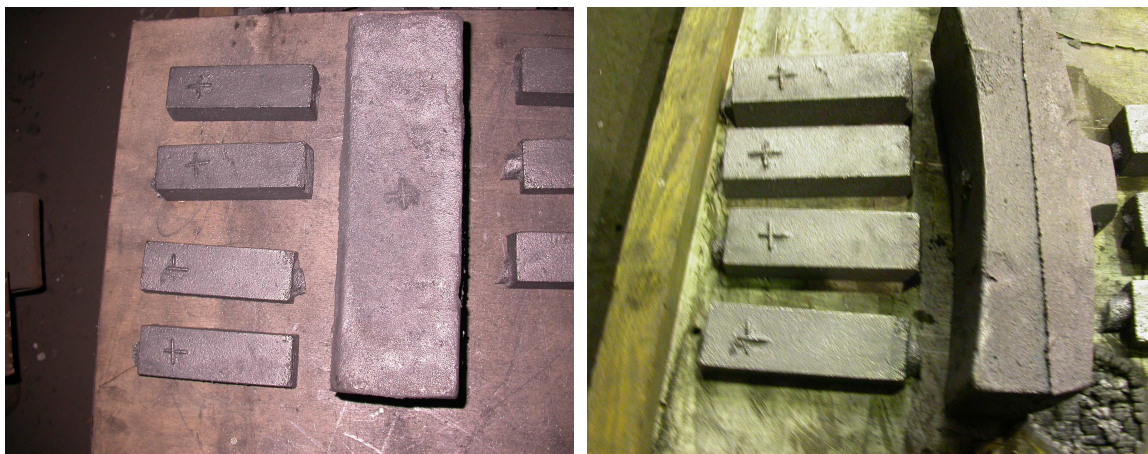


Rys. 82. Odlewy z V cyklu obiegu masy – wariant 1

**Wariant 2** – otrzymane właściwości masy:

- zagęszczalność  $Z = 52 \%$ ,
- przepuszczalność  $P^w = 250 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{Pa}\cdot\text{s}$ ,
- wytrzymałość na ściskanie  $R_c^w = 0,15 \text{ MPa}$ ,
- wilgotność  $W = 5,21 \%$ .

Na rysunku 83 przedstawiono odlewy wykonane w V cyklu obiegu masy według wariantu 2.



Rys. 83. Odlewy z V cyklu obiegu masy – wariant 2

Pod względem jakości powierzchni odlewy z mas z dodatkiem pyłów nie różnią się od odlewów z mas bez pyłu. Właściwości technologiczne i wytrzymałościowe masy formierskiej z dodatkiem pyłów po 5 – krotnym obiegu nie uległy pogorszeniu. W odlewach nie stwierdzono również wad, które mogłyby być spowodowane wprowadzeniem do masy pyłu.

Przeprowadzone próby półprzemysłowe potwierdziły możliwość i zasadność wprowadzenia do masy formierskiej z bentonitem pyłu z odpylania stacji przerobu mas.

### **5.2.2. Wykonanie odlewów testowych w masach z dodatkiem pyłów na linii produkcyjnej**

Następnym etapem badań była próbna produkcja odlewów w masie z dodatkiem pyłu z odpylania stacji przerobu mas z bentonitem w normalnym cyklu produkcyjnym.

Formy wykonywano na dwóch automatach DISAMATIC 2095 o następujących ustawieniach:

- ✓ grubość formy 230 – 240 mm,
- ✓ ciśnienie prasowania 0,2 MPa,
- ✓ ciśnienie oleju 5,0 – 6,0 MPa.

Masę sporządzono w mieszarkach pobocznicych MP060 (około 550 kg masy świeżej). System odsiewu masy stanowi sito poligonalne, a system chłodzenia obejmuje dwa schładzalniki półkowe.

Wprowadzenie pyłu jako częściowego zamiennika mieszanki bentonitowo – węglowej i piasku kwarcowego w normalnym cyklu produkcyjnym nie miało negatywnego wpływu na jakość otrzymanych wyrobów. Wykonane odlewy klocków hamulcowych zachowywały wymagane parametry.

Istotną kwestią, która zasługuje na uwagę jest możliwość kumulacji pyłów w masie używanej. W ramach badań laboratoryjnych jak i wstępnych prób półprzemysłowych i przemysłowych, do masy używanej dozowano większe ilości pyłów niż ma to miejsce w normalnych warunkach produkcyjnych. Wynika to z ograniczonej ilości pyłów jakie powstają w procesie odpylania stacji przerobu mas. Należy więc domniemywać, że wpływ dodatku tych pyłów na właściwości mas jest znikomy. Nie jest wykluczone, że wystąpi kumulacja szkodliwych pyłów w masie formierskiej. Wówczas wskazane byłoby przeprowadzenie zabiegu odpylania i odświeżania, ale już bez dodatku pyłów. Wystąpić może konieczność zdeponowania tego pyłu na składowisku odpadów.

Zaproponowany sposób odświeżania masy używanej przynosi wymierne efekty od pierwszych dni zastosowania, aż do dnia dzisiejszego. Realizowany jest od ponad roku. W całym okresie stosowania nie wystąpiły istotne zakłócenia procesu technologicznego. Sposób gospodarowania masą z dodatkiem pyłów jest taki sam jak dotychczas (bez dodatku pyłów). Po każdym cyklu produkcyjnym część masy

kierowana jest na odwał. W ten sposób w pewnym stopniu zostaje ograniczone zjawisko kumulacji pyłów w masie używanej.

### 5.3. Sporządzanie mieszanek bentonitu z pyłami

Pyły wychwytywane w instalacji odpylającej, ze względu na znaczną zawartość montmorylonitu, mogą być wykorzystywane do sporządzania mieszanek bentonitowo-węglowych przez ich producentów. Z kolei mieszanki te mogłyby być stosowane jako dodatek do mas z bentonitem [74].

W tym celu przeprowadzono badania składu chemicznego i granulometrycznego mieszanek bentonitowo – węglowych z pyłami z odpylania oraz badania technologiczne mas z tymi mieszankami.

W tabeli 31 podano wyniki analizy chemicznej mieszanki Kormix 75 z pyłem oznaczonym P2, a w tabeli 32 analizę ziarnową tych mieszanek [74].

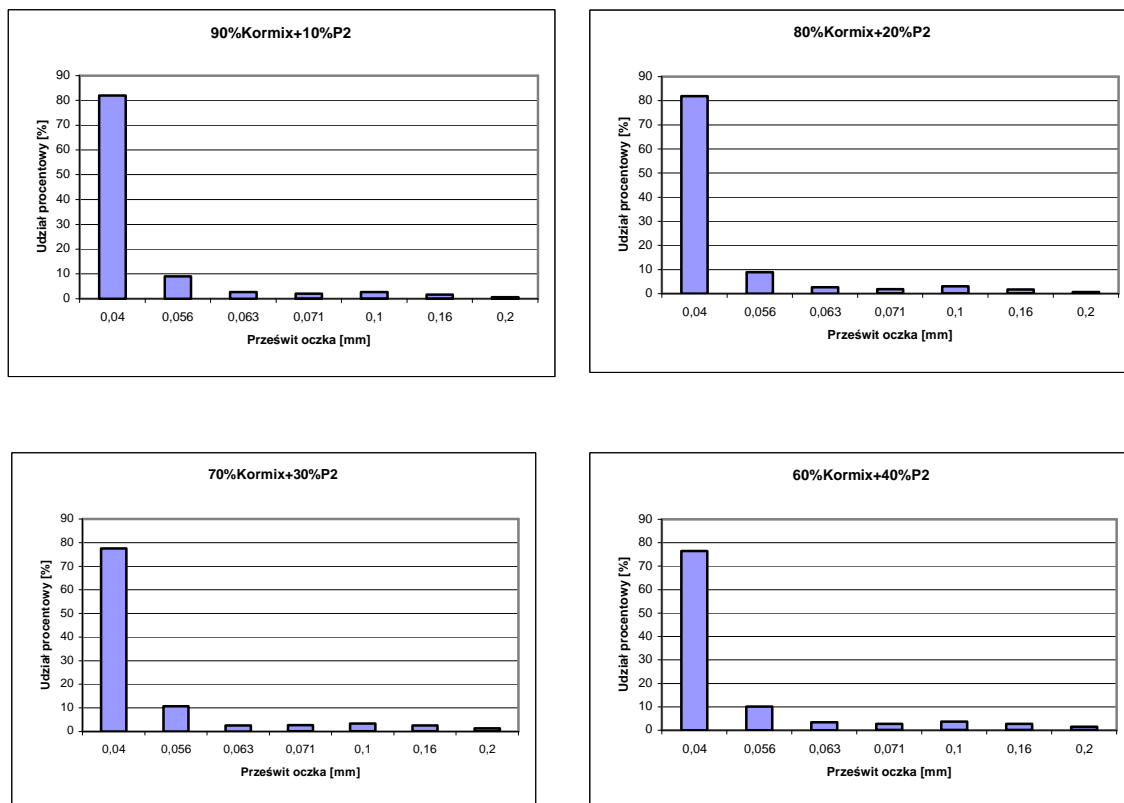
Tabela 31. Analiza chemiczna mieszanki Kormix 75 z pyłem P2

Parametr	90% Kormix 10% pył P2	80% Kormix 20% pył P2	70% Kormix 30% pył P2	60% Kormix 40% pył P2	Kormix 75
Wilgotność całkowita, W[%]	7,60	6,82	6,64	6,45	6,38
Zawartość węglanów, CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> [%]	2,38	2,31	2,33	2,31	2,09
Zawartość montmorylonitu, M [%]	47,97	47,16	44,72	43,09	51,22
Strata prażenia, [%]	29,72	28,68	28,06	26,90	31,24
Wskaźnik pęcznienia, Wp [cm <sup>3</sup> ]	5,41	4,29	4,28	3,21	8,5

Tabela 32. Analiza ziarnowa mieszanki Kormix 75 z pyłem P2

nr sita	90%Kormix +10%P2	80%Kormix +20%P2	70%Kormix +30%P2	60%Kormix +40%P2	Kormix 75
	%	%	%	%	%
0,040	81,9	81,8	77,5	76,5	72,05
0,056	9,0	8,9	10,6	10,0	18,6
0,063	2,6	2,6	2,5	3,3	2,10
0,071	1,9	1,8	2,6	2,6	2,25
0,10	2,6	2,9	3,3	3,6	3,05
0,16	1,5	1,6	2,4	2,6	1,55
0,20	0,4	0,4	1,1	1,3	0,30

Na rysunku 84 przedstawiono graficznie wyniki analiz sitowych mieszanek bentonitowo – węglowych z pyłem P1 w różnych proporcjach.



Rys. 84. Wyniki analiz sitowych mieszanek bentonitowo – węglowych z pyłem P1

Pyły z odpylania nadają się do sporządzania mieszanek bentonitowo – pyłowych. Jak wykazały analizy chemiczne sporządzonych mieszanek zawierają one prawie 50% montmorillonitu. Rozwiązanie to może być jednym ze sposobów zagospodarowania pyłu, a równocześnie prowadzi do znacznych oszczędności. Sprzedając pył z odpylania producentowi bentonitów, odlewnia mogłaby liczyć na rabaty przy zakupie materiałów wiążących. Producent zyskuje kupując dobry materiał w dobrej cenie, który może zastosować w produkcji mieszanek bentonitowo – węglowych.

#### 5.4. Określenie możliwości granulowania pyłu z odpylania stacji przerobu mas z bentonitem

Opisane wcześniej kierunki wykorzystania pyłów z odpylania stacji przerobu mas z bentonitem tzn. zwracanie ich do masy używanej w procesie odświeżania oraz sporządzanie mieszanek bentonitowo – pyłowych, mogą być w niektórych przypadkach trudne do realizacji. Może się okazać, że ilość pyłu wychwycona podczas odpylania jest na tyle duża, że nie ma realnej możliwości wprowadzenia ich w całości do masy

używanej. Kolejne ograniczenie może wynikać z faktu, że nie uda się sprzedać pyłów zakładom produkującym mieszanki bentonitowe czy bentonitowo – węglowe i trzeba będzie pewne ilości pyłu poddać składowaniu.

Pyły z odpylania stacji przerobu mas z bentonitem sprawiają duże trudności podczas ich załadunku, rozładunku i transportu, ze względu na małe rozmiary cząstek. Skutkiem tego jest wysoka emisja do otoczenia, stanowiąca zagrożenie nie tylko dla środowiska naturalnego, lecz także dla zdrowia pracowników wykonujących wyżej wymienione operacje. Również po umieszczeniu na składowisku może dochodzić do znacznej emisji pyłów w skutek działania czynników atmosferycznych i rozprzestrzeniania ich na duże odległości.

W związku z tym podjęto próbę opracowania technologii granulowania tych pyłów. Pył w formie granulatu nie stanowi już tak dużego zagrożenia i jest łatwiejszy do załadunku i transportu.

Granulację pyłów przeprowadzono w Instytucie Metalurgii Żelaza w Gliwicach. Na rysunku 85 pokazano produkt uzyskany podczas granulowania w granulatorze talerzowym typu Eulera.



Rys. 85. Granulaty uzyskane z pyłów z odpylania mas z bentonitem

Pył podawany był porcjami na talerz granulujący i zraszany wodą. Talerz granulujący obracał się z prędkością około 12 obr./min. (kąt nachylenia  $130^\circ$ ). Zwilżany pył ulegał zlepianiu tworząc granulki o średnicy od 6 do 25 mm.

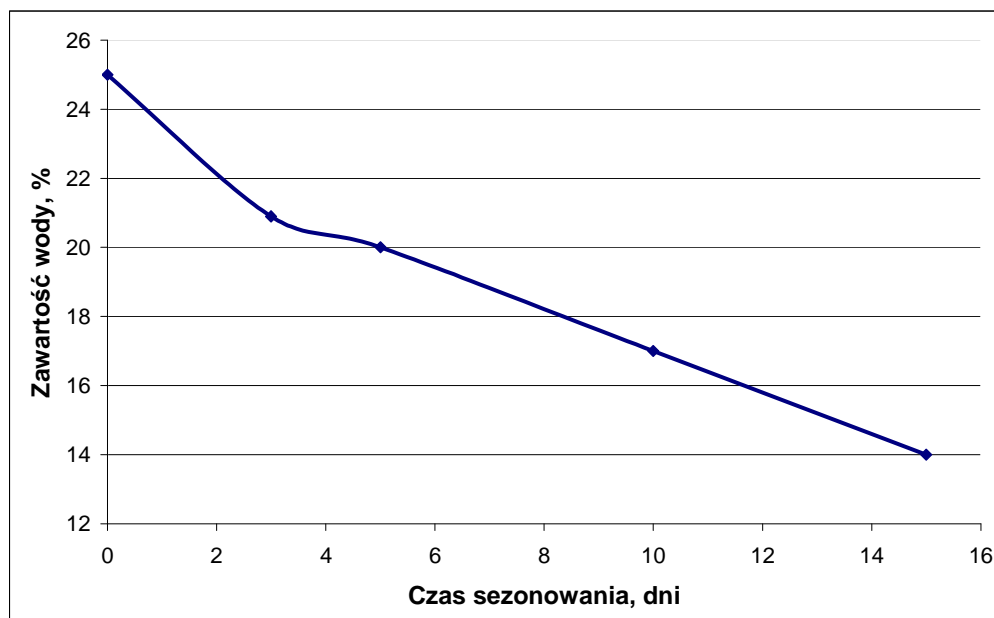
W tabeli 33 przedstawiono wyniki pomiaru wilgotności i wodoodporności granulatu [113].

Tabela 33. Wyniki pomiaru wilgotności i wodoodporności granulatu [113]

Oznaczenie	Czas sezonowania					Po suszeniu w temp. 105°C
	Bezpośrednio po wykonaniu	Po 3 dobach	Po 5 dobach	Po 10 dobach	Po 15 dobach	
Wytrzymałość na ściskanie, kG/grudkę (średnia)	Granulat plastyczny	Granulat plastyczny	Granulat plastyczny	Granulat plastyczny (5kG/grudkę)*	Granulat plastyczny (8kG/grudkę)*	10
Wytrz. zrzutowa: % poniżej 5 mm	1 zrzut	0	0	0	1	1,3
	3 zrzuty	0	1,1	0,5	2	2,6
Zawartość wody w grudkach, %	25,0	21,8	20	17,1	13,9	0
Wodoodporność, %	Po 24 godzinach grudki całkowicie uległy rozpadowi zwiększając swoją objętość o 500 - 600%					

\* - średnią próbkę materiału do oznaczeń wytrzymałości pobierano z pryzmy. Część granulatu charakteryzowała się plastycznością, druga część charakteryzowała się niższą wilgotnością i umożliwiła pomiar wytrzymałości

Wytrzymałość zrzutową określono za pomocą próby polegającej na zrzucaniu granulatu z wysokości 2 m. Badania wytrzymałości wykonano na około 1 kg granulatu o średnicy 10 – 15 mm. Rysunek 86 ilustruje zależność między czasem sezonowania a zawartością wody w granulacie. Bezpośrednio po sporządzeniu zawartość wody w granulacie wynosiła około 25%. Po 15 dniach zawartość wody spadła o ponad 10% i wynosiła 14%.



Rys. 86. Zawartość wody w granulacie w zależności od czasu sezonowania

Na podstawie przeprowadzonej próby granulacji stwierdzono, że:

- pyły z odpylania stacji przerobu mas z bentonitem mogą być granulowane bez stosowania dodatkowego spoiwa, dzięki wykorzystaniu właściwości wiążących lepiszcza aktywnego zawartego w granulowanym materiale,
- granulaty w całym okresie sezonowania pozostają plastyczne i praktycznie nie ulegają degradacji podczas prób zrzutowych,
- granulaty zwiększają 5 – 6 razy swoją objętość i rozpadają się po zanurzeniu w wodzie,
- granulaty można transportować na składowisko odpadów lub do innego odbiorcy bez zagrożenia pylenia lub samorozpadu.

## **6. Badania wpływu dodatku pyłów do mas formierskich na środowisko**

Pełna charakterystyka mas formierskich i rdzeniowych wymaga obecnie uwzględnienia ich szkodliwości dla otoczenia. Pojęcie szkodliwość dla otoczenia obejmuje tak toksyczne substancje gazowe i pyliste wydzielane do powietrza, jak i wmywane do środowiska. Wydzielające się szkodliwe substancje w postaci gazów i pyłów przepływają przez masę formierską i osadzają na ziarnach piasku. Woda z opadów atmosferycznych może je wmywać. W niektórych przypadkach zawartość substancji szkodliwych może być na tyle wysoka, że zostaną przekroczone wartości dopuszczalne dla ścieków wprowadzanych do wód lub ziemi [114].

Źródłem toksycznych gazów są składniki mas i powłok ochronnych, a przede wszystkim organiczne składniki i dodatki do mas oraz organiczne materiały wiążące – stabilizujące. Skład wydzielających się gazów zależy od składu masy i/lub powłoki i obok takich podstawowych substancji, jak para wodna, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> mogą wydzielać się między innymi: NH<sub>3</sub>, HCN, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, PH<sub>3</sub>, fenol, formaldehyd, benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny, izocyjany, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne oraz dioksyny, które do tej pory nie były uwzględniane w przypadku mas formierskich. Dioksyny mogą powstawać w podwyższonej temperaturze, czyli po zalaniu formy ciekłym stopem odlewniczym, szczególnie, gdy do produkcji pyłu stosuje się węgiel kamienny z kopalni, w której ma on kontakt z wodami kopalnianymi, zawierającymi chlorki [6, 7].

Obok szkodliwości dla otoczenia i zdrowia pracowników wydzielające się gazy mogą powodować wady odlewów, takie jak pęcherze, nakłucia czy porowatość. Wydzielające się gazy podczas zalewania mogą opuszczać wnękę formy na dwa sposoby: przez pory między ziarnami masy formierskiej lub przez ciekły metal. Przy dużym zagęszczeniu formy gazy mogą pozostać we wnęce formy i przedostać się do ciekłego stopu. Wystąpienie danej wady zależy w dużym stopniu od przepuszczalności formy, jednak wzrost ilości powstających gazów przy zachowaniu tej samej przepuszczalności (zagęszczenia formy) zwiększa prawdopodobieństwo powstania wady.

Przeprowadzono szereg badań nad szkodliwością mas formierskich z bentonitem [5, 6, 115 - 118]. Okazało się, że głównym powodem ich szkodliwości jest obecność

pyłu węglowego i wody [6, 64]. Niekorzystny wpływ na wymywalność szkodliwych substancji z tych mas może mieć domieszka nieprzepalanej masy rdzeniowej [114, 115].

## 6.1. Badania wydzielania się gazów (EGA)

W celu sprawdzania i porównania zachowania się próbek pyłów z suchego odpylania masy z bentonitem w stosunku do próbki mieszanki bentonitowo – węglowej pod względem wydzielalności gazów wykonano badania EGA (Evolved Gas Analysis) metodą spektrometrii masowej. Metoda ta pozwala na określenie warunków wydzielania się wybranych związków chemicznych.

Analizę wydzielanych gazów wykonano w trybie kanałowym rejestrując odpowiednie zestawy linii masowych odpowiadających emisji: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, benzenu (B), toluenu (T), etylobenzenu (E) i ksylenów (X). Ilościowa interpretacja zarejestrowanych widm masowych była możliwa dzięki odpowiedniej kalibracji przeprowadzonej dla czystych substancji oraz ich mieszanin. Oszacowany błąd systematyczny metody nie przekracza 20%. Przeprowadzone analizy nie wykluczają możliwości emisji innych, nie podlegających analizie, produktów gazowych. Dokładna analiza spektrum wydzielanych produktów rozkładu jest możliwa np. przy użyciu techniki GC-MS, jednakże jest to technika *off-line*, która nie pozwala na rejestrację tzw. profilu emisji.

Badania przeprowadzono dla czterech próbek: dwóch mieszanek bentonitowo-węglowych oraz dwóch pyłów. Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 33 i 34. W pracy zamieszczono dokładną analizę dla mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 i pyłu P2.

***Uwaga:** na wykresach wydzielalności gazów linią podstawową jest krzywa oznaczona kolorem czarnym. Pozostałe krzywe (czerwone, zielone) służą jako linie pomocnicze i oznaczają przeprowadzoną obróbkę matematyczną.*

Tabela. 34. Wyniki badań EGA cz. 1

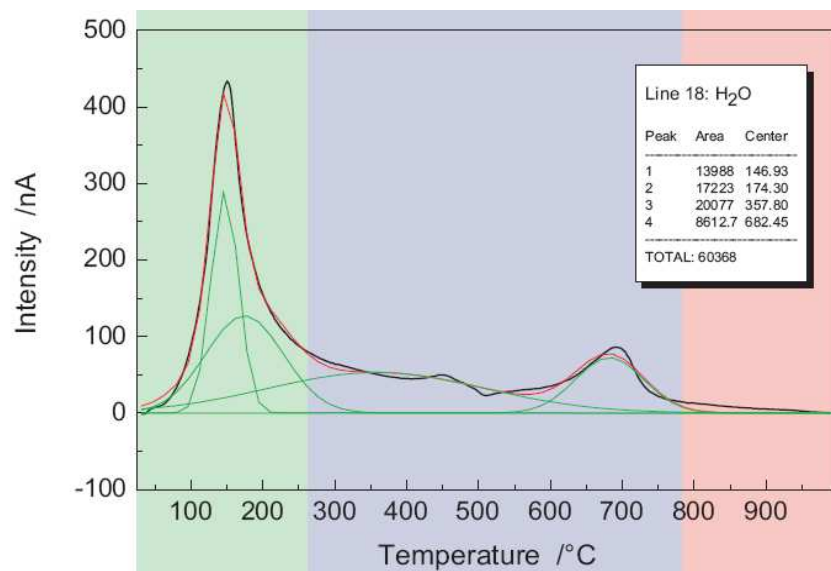
Próbka	Masa próbki [mg]	Masa suchej próbki [mg]	Całkowita zmiana masy na 1kg		Zawartość wody na 1kg		Zakres temp.	Linia 44	C na 1kg [g]		CO <sub>2</sub> na 1kg [g]		Zakres temp.	Linia 64	S na 1kg [mg]		SO <sub>2</sub> na 1kg [mg]		Zakres temp.	
			[%]	[g]	[%]	[g]	[°C]	[int]	mokr a	such a	mokr a	such a	[°C]	[int]	mokr a	such a	mokr a	such a	[°C]	
1	EKOSIL	149,67	135,35	21,7	217	9,57	95,7	30-200 350-750	3957	5,8	6,4	21,1	23,4	350-750 750-1000	92	648	716	1295	1432	400-650 650-1000
2	KORMIX 75	149,63	139,68	19,1	191	6,65	66,5	30-190 600-720	3398	5,0	5,3	18,2	19,5	300-550 550-800 850-1000	35,4	249	267	498	534	280-600 750-1000
3	PYŁ P1	32,96	31,68	10,9	109	3,87	38,7	30-160	882,9	5,8	6,1	21,4	22,3	30-400 400-750 750-1000	4,97	159	165	318	330	30-250 350-650 800-1000
4	PYŁ P2	42,87	41,60	8,5	85	2,96	29,6	30-160	1798	9,1	9,4	33,5	34,6	350-800 800-1000	6,1	150	154	300	309	300-700 700-1000

Tabela. 35. Wyniki badań EGA cz. 2

Próbka		B	Benzen na 1kg [mg]		Zakres temp.	T	Toluen na 1kg [mg]		Zakres temp.	E+X	Etylobenzen + Ksylene na 1kg [mg]		Zakres temp.
		[mg]	mokra	sucha	[°C]	[mg]	mokra	sucha	[°C]	[mg]	mokra	sucha	[°C]
1	EKOSIL	0,044	293,98	325,09	370-720	0,03	200,44	221,65	380-640	0,133	888,62	982,66	400-600
2	KORMIX 75	0,164	1096,04	1174,12	250-500 500-720	0,143	955,69	1023,77	280-600	0,35	2339,10	2505,73	270-590
3	PYŁ P1	0,01	303,40	315,61	300-700	0,001	30,34	31,56	350-600	0,031	940,53	978,40	30-570
4	PYŁ P2	0,01	233,26	240,38	300-680	0,026	606,48	624,98	350-580	0,01	233,26	240,38	300-800

### 6.1.1. Analiza wydzielania się gazów z mieszanki Kormix 75

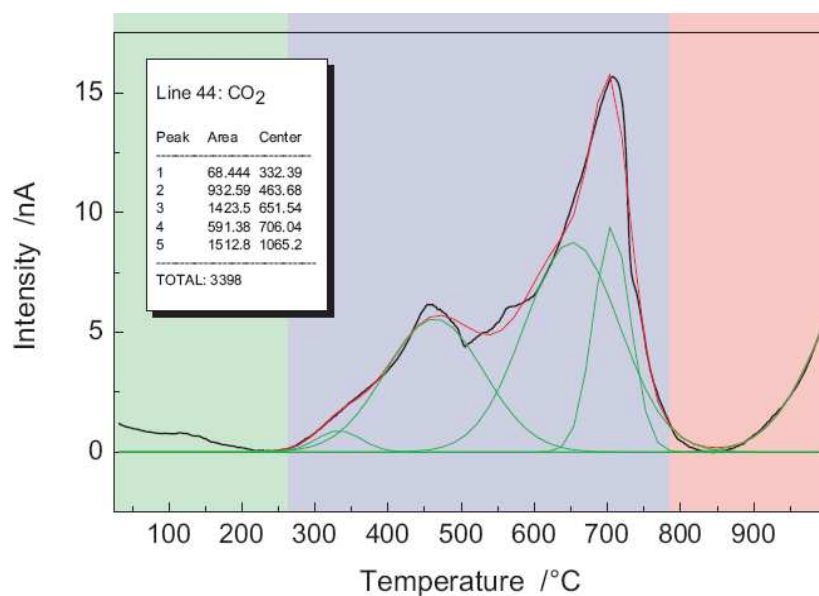
Na rysunku 87 przedstawiono krzywą wskazującą moment wydzielania się wody z mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75.



Rys. 87. Zakres wydzielalności wody z mieszanki Kormix 75

Na podstawie rysunku 85 można wnioskować o trzech etapach wydzielania się wody. Pierwszy z nich występuje przy temperaturze między 100°C a 200°C, drugi o bardzo małej intensywności w temperaturze około 450 – 480°C, natomiast trzeci w temperaturze 700°C. Analiza ta potwierdza wieloetapowy przebieg procesu utraty wody w badanych próbkach.

Na rysunku 88 przedstawiono krzywą wydzielania się CO<sub>2</sub>.

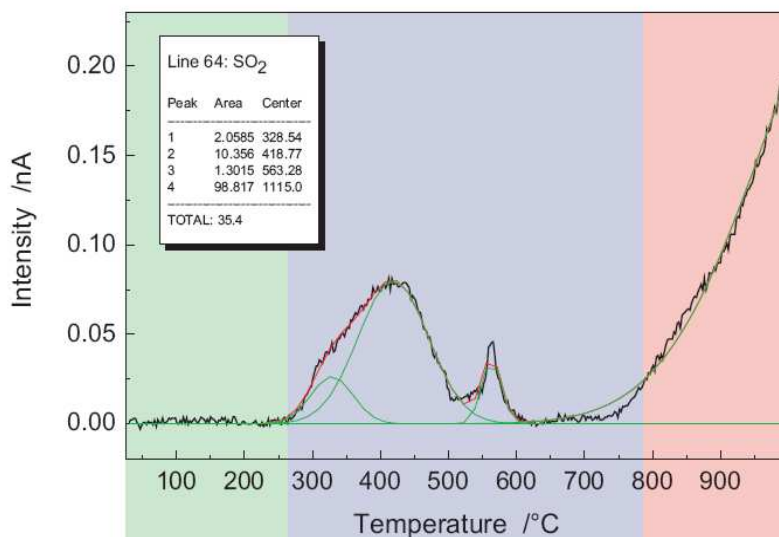


Rys. 88. Zakres wydzielalności CO<sub>2</sub> z mieszanki Kormix 75

Wydzielanie się ditlenku węgla z próbki przebiega wieloetapowo. Rozpoczyna się w temperaturze powyżej 250°C z maksimum w temperaturze 450°C. Następnie intensywność wydzielania chwilowo zmniejsza się, a od temperatury 500°C ponownie wzrasta. Kolejne maksimum występuje w temperaturze 700°C, po czym wydzielanie CO<sub>2</sub> zupełnie zanika w 800°C. Ciągły wzrost temperatury powoduje ponowne wydzielanie w 850°C.

Przebieg krzywej wydzielania się CO<sub>2</sub> z mieszanki Kormix 75 pozwala stwierdzić, że w temperaturze powyżej 250°C rozpoczyna się utlenianie węgla zawartego w mieszance bentonitowo – węglowej.

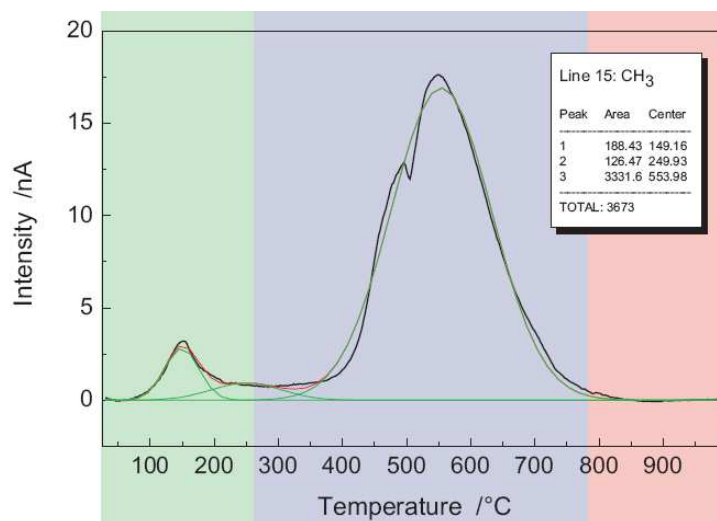
Na rysunku 89 przedstawiono krzywą wydzielania się ditlenku siarki z próbki mieszanki Kormix 75.



Rys. 89. Zakres wydzielalności SO<sub>2</sub> z mieszanki Kormix 75

Z otrzymanej krzywej wynika, że pierwsze ilości SO<sub>2</sub> powstają w temperaturze 280°C. Dalsze nagrzewanie próbki powoduje wzrost wydzielalności tego gazu. W temperaturze 500°C wydzielanie SO<sub>2</sub> spada, po czym obserwowany jest chwilowy wzrost. W temperaturze 600 - 750°C wydzielanie SO<sub>2</sub> jest na bardzo niskim poziomie. Gdy temperatura wzrasta powyżej 750°C wydzielanie SO<sub>2</sub> zaczyna znów rosnać. Wyznaczenie wyraźnego maksimum jest trudne do określenia, gdyż pomiar prowadzono do temperatury 1000°C. Uzasadnieniem wieloetapowego przebiegu krzywej wydzielania się SO<sub>2</sub> można być postać występowania siarki w badanej próbce (siarka wolna lub związana np. w formie siarczku).

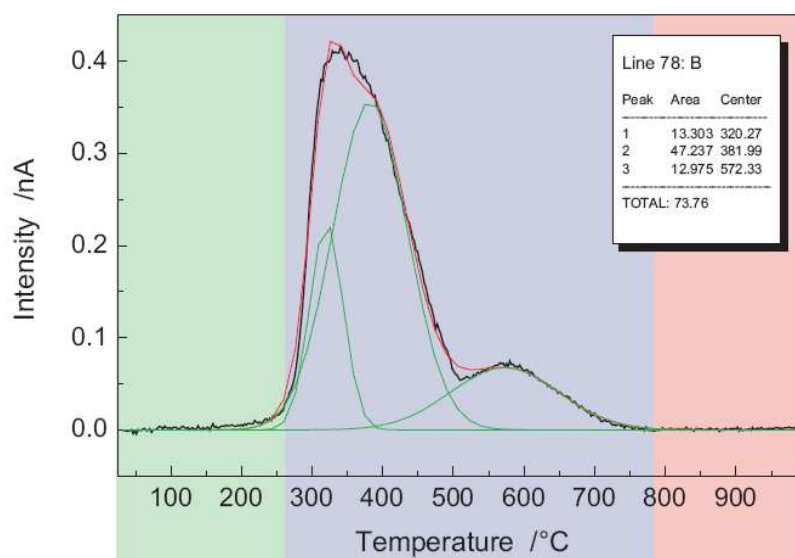
Rysunek 90 obrazuje krzywą wydzielania się fragmentów lekkich węglowodorów alifatycznych.



Rys. 90. Zakres wydzielania się fragmentów lekkich węglowodorów alifatycznych z mieszanki Kormix 75

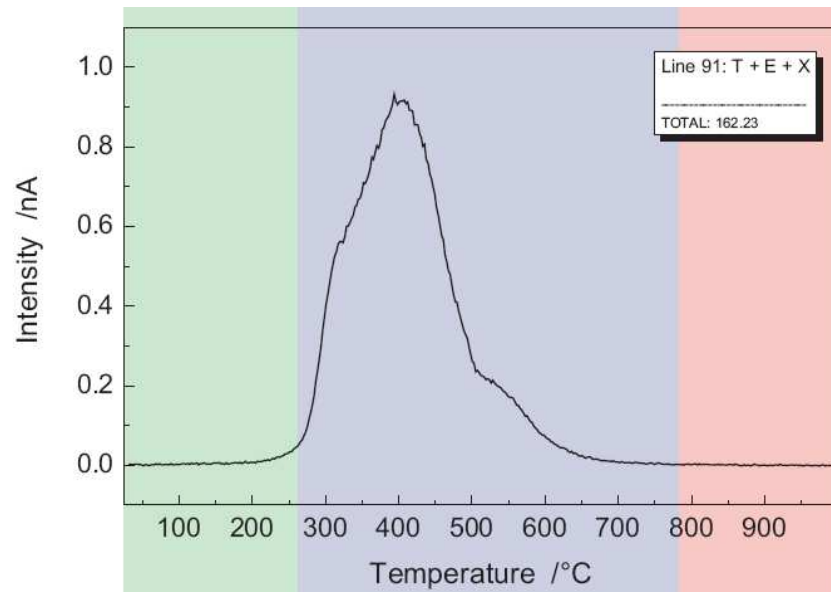
W temperaturze 150°C, wydzielająca się para wodna łączy się z węglem zawartym w mieszance bentonitowo- węglowej tworząc węglowodory. Powstający CO<sub>2</sub> w temperaturze 450°C może odpowiadać za dalszy wzrost wydzielalności węglowodorów alifatycznych z maksimum w temperaturze około 540°C. Uzyskaną krzywą można traktować tylko jako linię pomocniczą dla całego pomiaru i nie może służyć do pełnej analizy ilościowej.

Na rysunkach 91, 92 i 93 przedstawiono proces wydzielania się benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów.

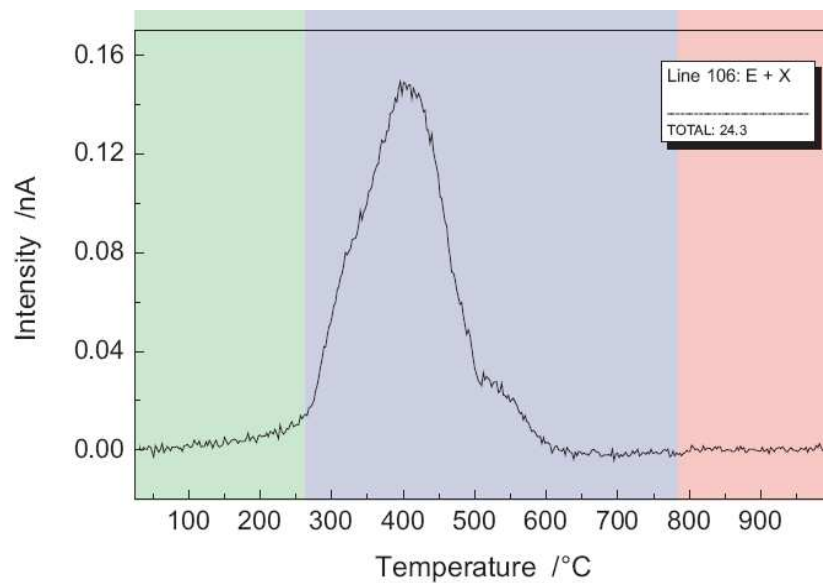


Rys. 91. Zakres wydzielalności benzenu z mieszanki Kormix 75

Benzen powstaje w zakresie temperatury 200 – 750°C z wyraźnym maksimum w przedziale 300 - 400°C.



Rys. 92. Zakres wydzielalności toluenu, etylobenzenu i ksylenów z mieszanki Kormix 75



Rys. 93. Zakres wydzielalności etylobenzenu i ksylenów z mieszanki Kormix 75

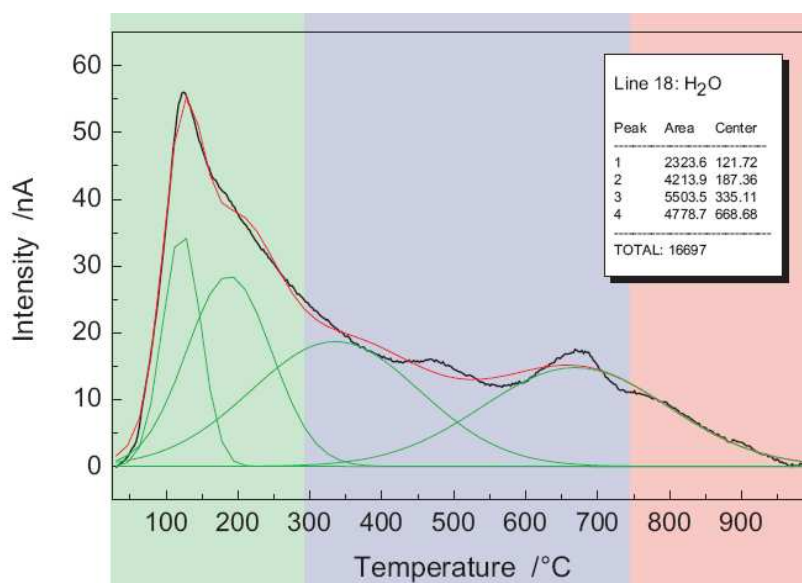
Jak wynika z rysunków 92 i 93 zarówno toluen, etylobenzen jak i ksyleny powstają w identycznym zakresie temperatury tj. 270 - 590°C. Zmianie ulega jedynie intensywność, która w przypadku analizy trzech związków jest wyraźnie większą.

Z wyników badań wydzielania się szkodliwych substancji gazowych z mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 nasuwa się wniosek, że BTEX

(benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny) powstają w tym samym przedziale temperatury (200 - 700°C) z maksimum w temperaturze około 400°C.

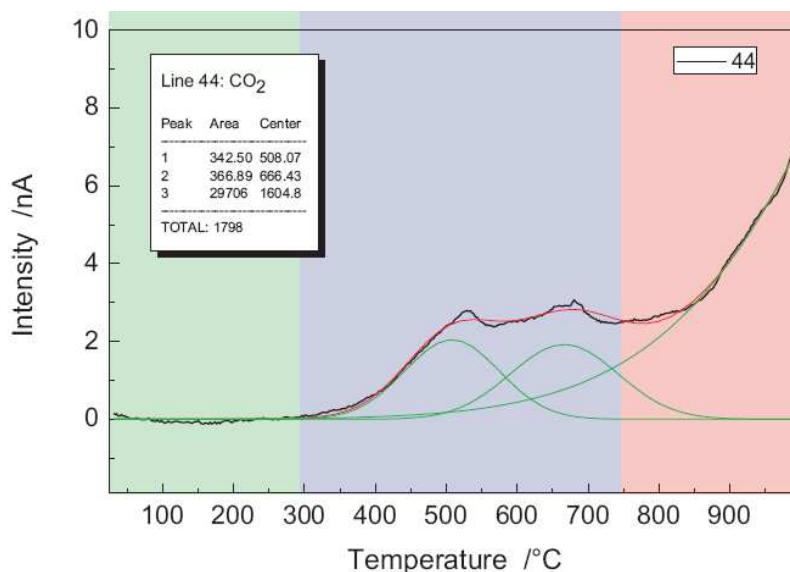
### 6.1.2. Analiza wydzielania się gazów z pyłu P2

Rysunek 94 przedstawia termogram wydzielania się wody z próbki pyłu P2. Woda wydziela się w trzech temperaturach: powyżej 100°C, przy około 500°C i 700°C. Analiza EGA pokrywa się z wcześniej przeprowadzoną analizą DTG.



Rys. 94. Zakres wydzielalności wody z pyłu P2

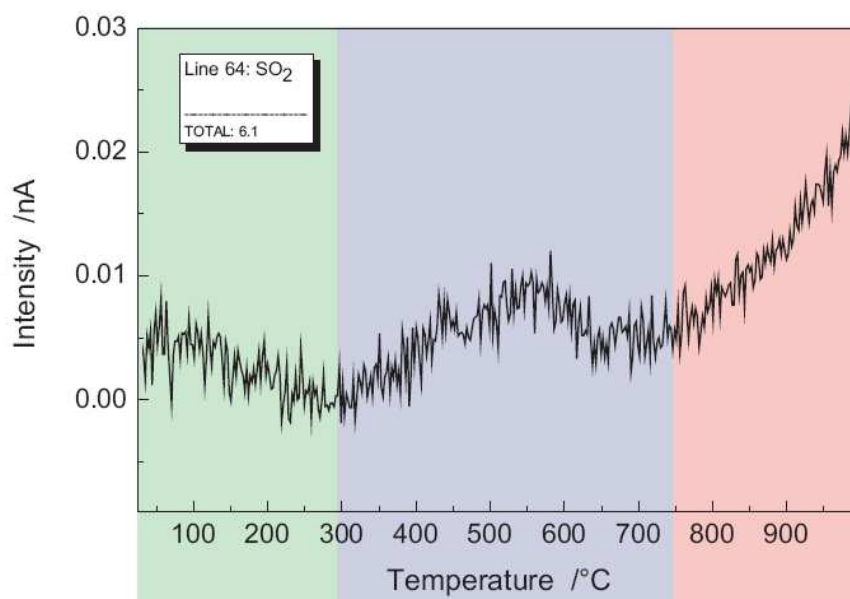
Na rysunku 95 zilustrowano zakres wydzielania CO<sub>2</sub>.



Rys. 95. Zakres wydzielalności CO<sub>2</sub> z pyłu P2

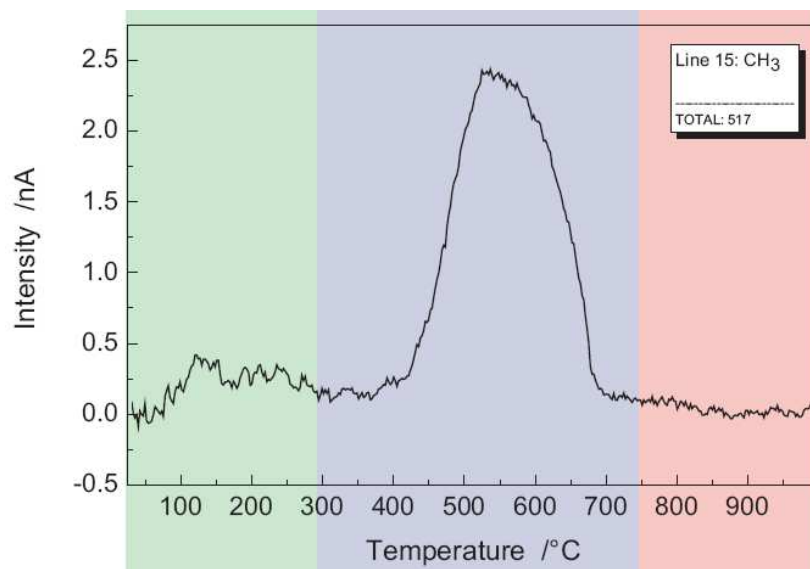
Ditlenek węgla wydziela się z pyłu P2 w wyższej temperaturze niż w przypadku czystej mieszanki bentonitowo- węglowej (o około 50°C), a intensywność wydzielenia się CO<sub>2</sub> w porównaniu do mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 jest wyraźnie mniejsza. Przedstawione w rozdziale 3.2. wyniki badań strat prażenia dla obu próbek pozwalają przypuszczać, że zawartość węgla w pyłe P2 jest o około 25% mniejsza niż w mieszance Kormix 75. Wyniki emisji ditlenku węgla zamieszczone w tabeli 33 pokazują, że sumaryczna ilość CO<sub>2</sub> z pyłu P2 jest prawie dwukrotnie większa niż z mieszanki Kormix 75. Należy jednak zauważyć, że kinetyka wydzielenia się CO<sub>2</sub> z tych dwóch próbek jest zupełnie inna. Emisja CO<sub>2</sub> z mieszanki Kormix 75 rozpoczyna się w temperaturze około 300°C, powyżej 800°C chwilowo zanika. Z próbki pyłu P2 wydzielenie się CO<sub>2</sub> przebiega bardziej równomiernie. Powodem sumarycznie większej emisji tego gazu z próbki P2 może być zanieczyszczenie masy używanej resztami masy rdzeniowej zawierającej składniki organiczne, ale również warunki procesu odpylania masy.

Przebieg krzywej wydzielenia SO<sub>2</sub> z pyłu P2 przedstawiono na rysunku 96. Z próbki pyłu P2 wydzielają się tylko śladowe ilości dwutlenku siarki. Wynika to zapewne z faktu, że pył P2 został oddzielony z masy używanej. Oddziaływanie na masę formierską wysokiej temperatury stopu odlewniczego spowodowało utlenienie siarki zawartej w pyłe węglowym, będącym składnikiem mieszanki Kormix 75.



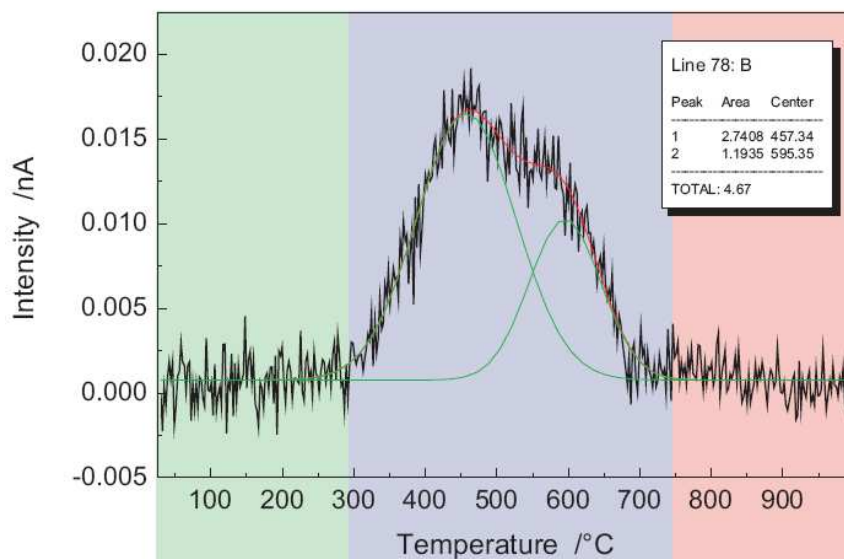
Rys. 96. Zakres wydzielalności dla SO<sub>2</sub> z pyłu P2

Na rysunku 97 zilustrowano przebieg procesu wydzielania fragmentów lekkich węglowodorów alifatycznych. Z pyłu wydziela się ich kilkakrotnie mniej niż z mieszanki Kormix 75, o czym świadczy zarówno charakter krzywej (nierównomierna, szumy) jak i jej intensywność.



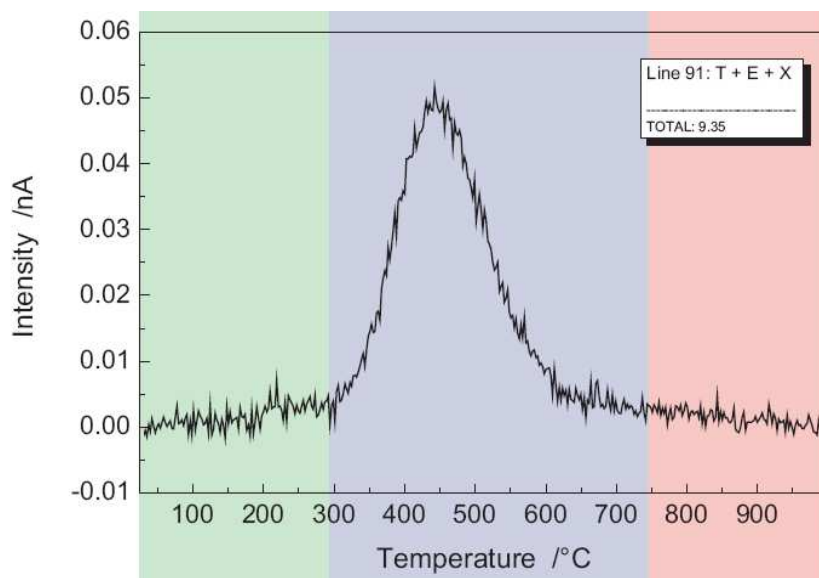
Rys. 97. Zakres wydzielalności dla  $CH_3$  z pyłu P2

Rysunek 98 ilustruje proces powstawania benzenu w próbce pyłu P2. W przypadku czystej mieszanki bentonitowo- węglowej proces wydzielania benzenu przebiegał w dwóch, wyraźnie widocznych etapach, w pyłe P2 – w jednym w zakresie 300 - 680°C . Z pyłu P2 powstaje kilkakrotnie mniej tego związku.



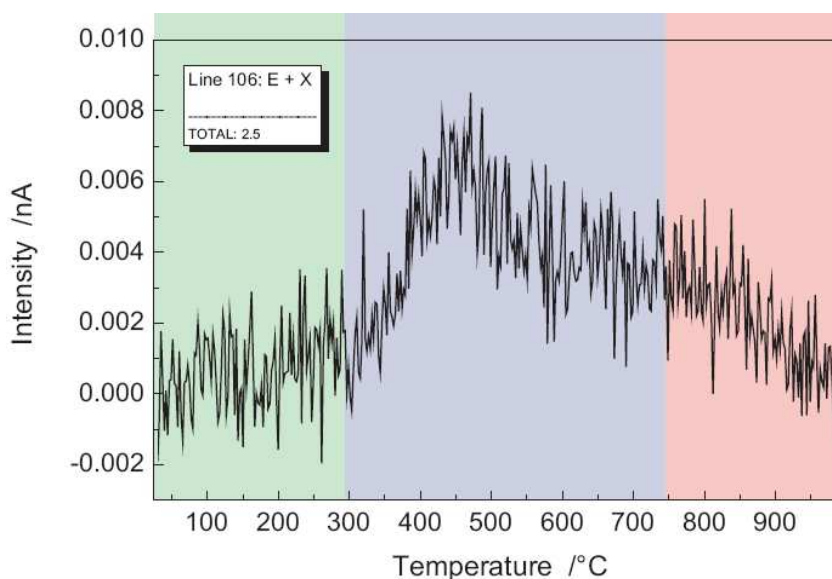
Rys. 98. Zakres wydzielalności benzenu z pyłu P2

Na rysunku 99 przedstawiono przebieg wydzielania się toluenu, etylobenzenu i ksylenów z próbki pyłu P2. Toluen powstaje w pyłe P2 dopiero w temperaturze około 350°C. W przeliczeniu na kilogram suchej masy wydziela się go o około 1/3 mniej niż z czystej mieszanki bentonitowo- węglowej.



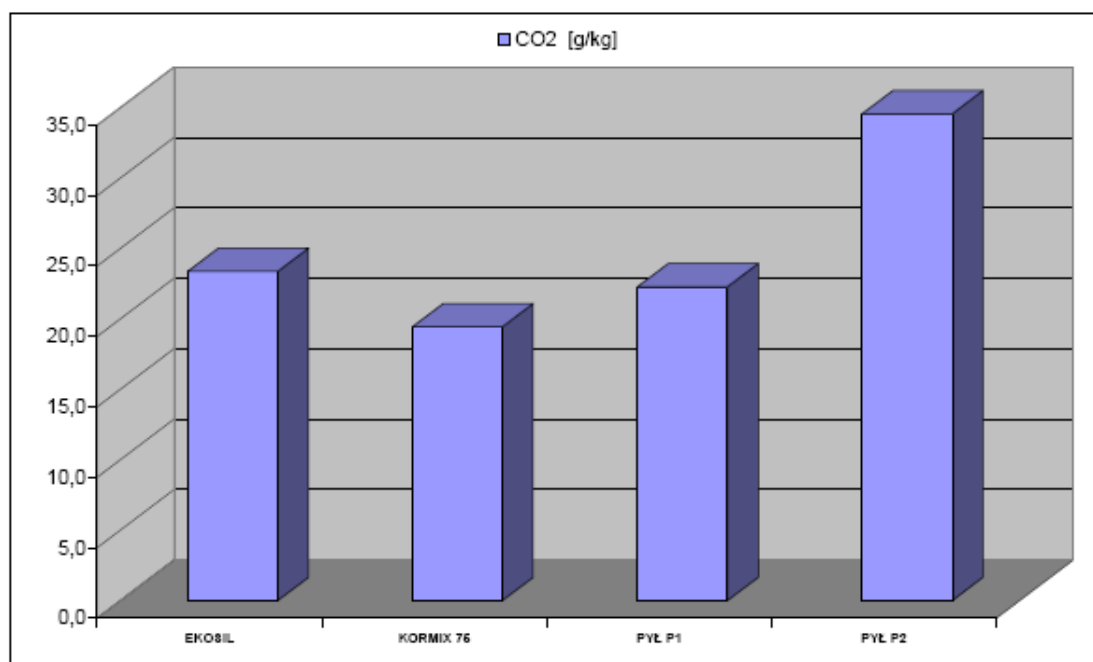
Rys. 99. Zakres wydzielalności dla toluenu, etylobenzenu i ksylenów z pyłu P2

Charakter procesu wydzielania etylobenzenu i ksylenów przedstawiony na rysunku 100 pozwala stwierdzić, że emisja tych związków z pyłu P2 jest na bardzo niskim poziomie.

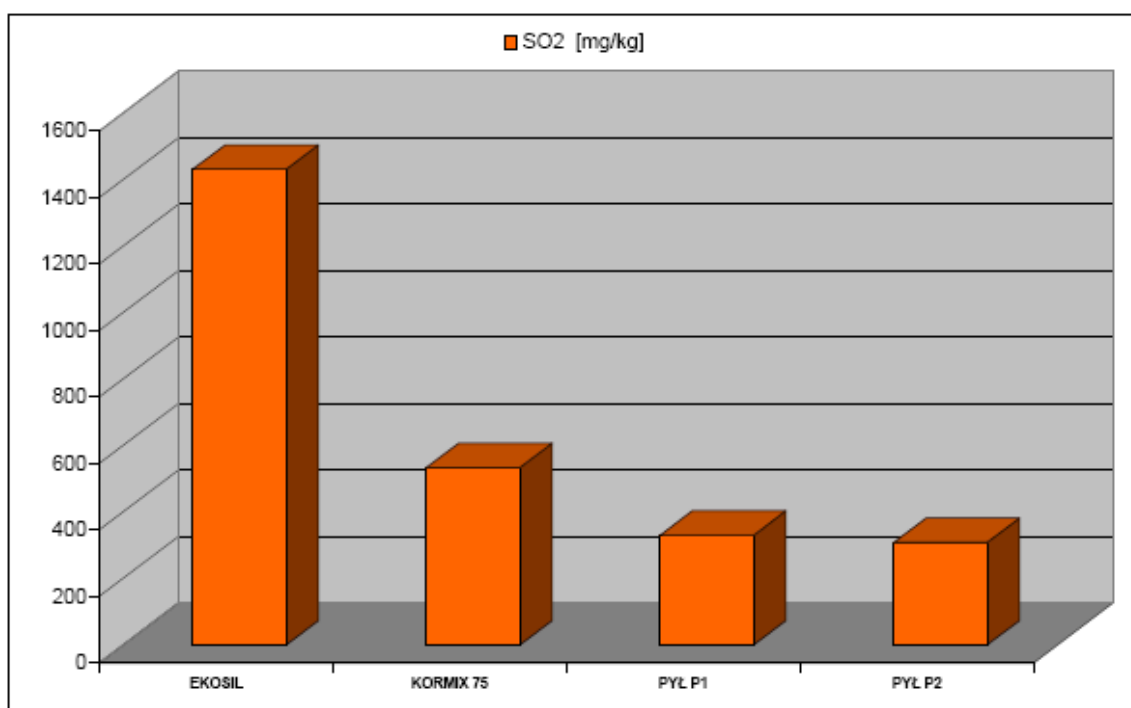


Rys. 100. Zakres wydzielalności etylobenzenu i ksylenów z pyłu P2

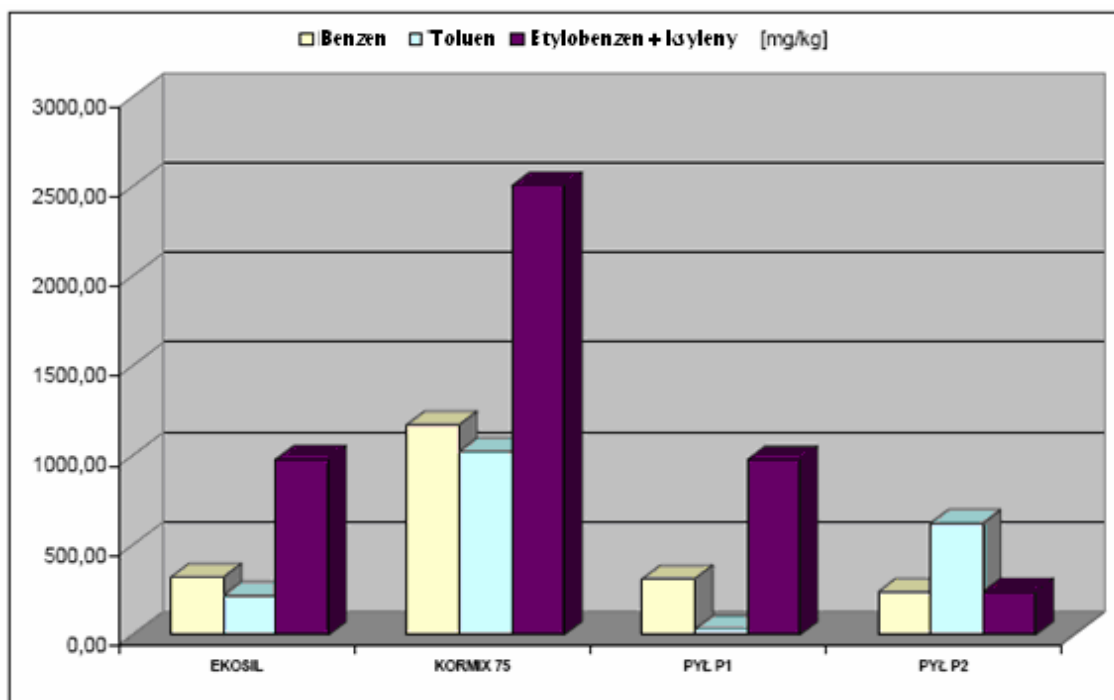
Na rysunkach 101, 102, 103 przedstawiono graficzne zestawienie wyników wydzielalności poszczególnych składników.



Rys. 101. Emisja dwutlenku węgla z poszczególnych próbek



Rys. 102. Emisja dwutlenku siarki z poszczególnych próbek



Rys. 103. Emisja BTEX z poszczególnych próbek

#### Wnioski z analizy termograwimetrycznej i analizy EGA:

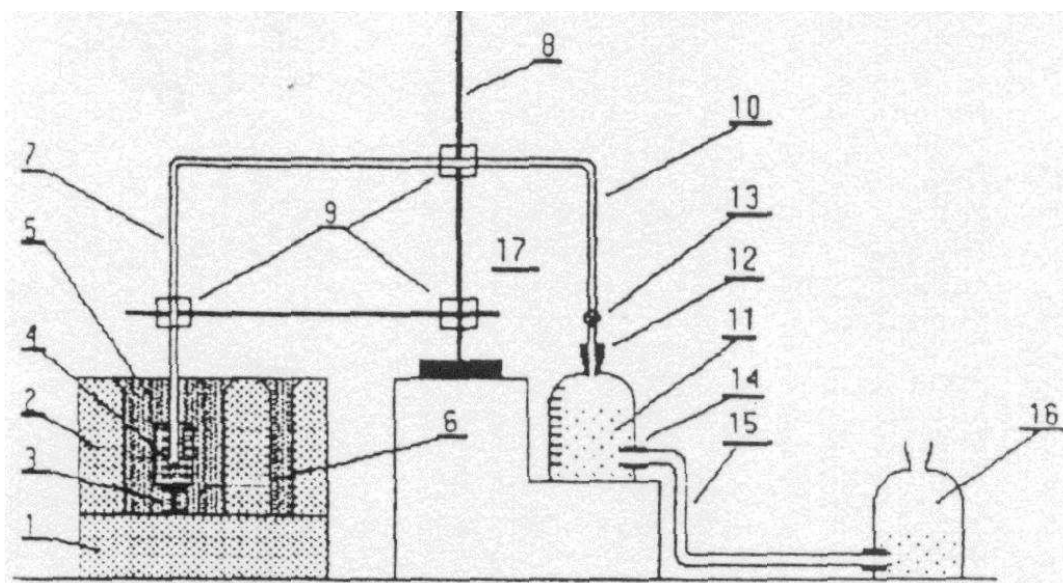
- ze względu warunki w jakich pobierano próbki (temperatura, wilgotność masy formierskiej) pyły miały różną wilgotność wyjściową, co w pewnym stopniu mogło mieć wpływ na uzyskane wyniki. Każda z próbek w stanie suchym wykazywała większą emisję niż próbka w stanie wilgotnym,
- największa emisji dwutlenku węgla z pyłu P2 może wynikać z warunków prowadzenia procesu odpylania, ale również w wyższej zawartości zanieczyszczeń organicznych w pyle (np. resztek masy rdzeniowej),
- porównanie wyników wydzielalności gazów mieszanek bentonitowo – węglowych Ecosil i Kormix sugeruje, że do ich produkcji zastosowano różne dodatki , w tym węglotwórcze. Skutkiem tego jest większa emisja CO<sub>2</sub> i SO<sub>2</sub> z mieszanki Ecosil, natomiast w przypadku mieszanki Kormix 75 zwiększona wydzielalność benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów,
- emisja BTEX z pyłów z suchego odpylania mas z bentonitem daj pozytywne wyniki pod względem ekologicznym. W porównaniu do czystej mieszanki bentonitowo-węglowej emisja tych związków gwałtownie spada i jest kilkakrotnie niższa w przypadku etylobenzenu i ksylenów,

- ze względów ekologicznych najbardziej korzystnym produktem ubocznym wśród BTEX jest toluen, gdyż powoduje najmniej szkodliwych efektów. Dobrym rozwiązaniem byłoby więc dążenie do wyeliminowania bądź obniżenia ilości benzenu, etylobenzenu czy ksylenów na rzecz toluenu. Wymagania te najlepiej spełnia pył P2.

## 6.2. Badanie gazotwórczości mas z dodatkiem pyłów po zalaniu ciekłym metalem

Gazotwórczość definiowana jest jako skłonność masy formierskiej i rdzeniowej do wydzielania gazów pod wpływem temperatury wlewanego do wnętrza formy odlewniczej ciekłego stopu. Tym niekorzystnym zjawiskiem z punktu widzenia ochrony środowiska zajmował się między innymi J. L. Lewandowski oraz M. Holtzer. Ukazało się wiele publikacji poświęconych temu zagadnieniu [5, 6, 116, 117, 118].

Gazotwórczość oznacza się zwykle za pomocą prostej próby laboratoryjnej w piecu rurowym w atmosferze powietrza. Można także stosować atmosferę obojętną. W ramach pracy zastosowano metodykę opracowaną przez zespół pod kierownictwem J. L. Lewandowskiego, w której walcowa kształtka o średnicy 50 mm, spełniająca rolę rdzenia, jest oblana (otoczona) całkowicie ciekłym stopem odlewniczym (rys. 104).



Rys. 104. Stanowisko do oznaczania objętości wydzielanych gazów (gazotwórczości) i emisji m. in. BTEX [5]

Formę sporządzano z klasycznej masy z bentonitem na osnowie kwarcowej. Skrzynka dolna jest w całości wypełniona masą i stanowi zamknięcie formy doświadczalnej od dołu. W dolnej połówce formy, w określonym miejscu mocuje się, za pomocą szpilek formierskich, podpórkę rdzeniową (3) o wysokości 30 mm, przeznaczoną do ustawienia na niej kształtki (4), wykonanej z badanej masy. W górnej skrzynce formuje się (za pomocą cylindrycznego modelu o wymiarach 105 x 150 mm) wnękę formy (5), wlew główny (6) oraz wlew doprowadzający i zbiornik wlewowy. W badanej kształtce (4) jest zamocowana stalowa rurka (7) o prześwicie 5 mm i średnicy zewnętrznej 10 mm, przeznaczona do odprowadzania gazów. Otwór do zamontowania stalowej rurki formowany jest za pomocą ściętego stożka stanowiącego część składową podstawki pod tulejkę do sporządzania kształtki.

Rurka ta (7) jest na wysokości 500 mm zagięta pod kątem prostym i utrzymywana w pionowym sztywnym położeniu z pomocą statywu (8) z odpowiednimi uchwytami (9). Sztywno zamocowana rurka (7) dociska równocześnie kształtkę (4) do podpórki rdzeniowej (3), zapobiegając podniesieniu kształtki przez wlewany ciekły stop odlewniczy. Drugi koniec rurki (7) jest podłączony giętkim przewodem (10) z butlą szklaną (11) napełnioną wodą destylowaną i zamkniętą szczelnie gumowym korkiem (12). Przez gumowy korek przechodzi szklana rurka zamknięta zaworem (13), do której jest podłączony drugi koniec giętkiego przewodu (10). Odpływ (14) z butli jest połączony giętkim przewodem (15) z drugą butlą (16), usytuowaną około 25 mm poniżej pierwszej butli. Przed rozpoczęciem pomiaru stały poziom cieczy w górnej butli utrzymuje się dzięki wytworzonemu podciśnieniu – przy zamkniętym zaworze (13). Butla (11) ma podziałkę umożliwiającą odczytanie ubytku cieczy z butli podczas wykonywania pomiaru. Po złożeniu, formę obciąża się, celem zapobieżenia wypływowi ciekłego metalu przez szczelinę w płaszczyźnie podziału formy.

W 2008 r. zespół pod kierownictwem M. Holtzera wprowadził modyfikację układu do pomiaru gazotwórczości mas, w celu poprawy dokładności pomiaru. Rysunek 105 przedstawia zmodyfikowany układ do pomiaru gazotwórczości.



Rys. 105. Zmodyfikowany układ do pomiaru gazotwórczości mas formierskich i rdzeniowych

Nowa koncepcja opiera się na pomiarze ubytku masy wody zalanej do wykalibrowanej butli. Szczelnie zamknięta butla z wodą umieszczona jest na wadze o dużej dokładności. Waga sprzężona jest z komputerem. Gazy wydzielające z badanej masy wypierają wodę z butli, co powoduje stopniowy ubytek masy, który rejestrowany jest w pamięci komputera. Po wykonaniu pomiaru sporządza się wykres zmiany masy butli wypełnionej wodą w funkcji czasu. W związku z tym istnieje z jednej strony możliwość odczytu ubytku objętościowego, a z drugiej wyznaczenie kinetyki reakcji wydzielania się gazów, przy jednoczesnym określeniu ubytku masowego.

W przypadku mas charakteryzujących się znaczną wydzielalnością gazów i dużą kinetyką stosowano modyfikację powyższej metody z wykorzystaniem tzw. „dzwona”. Zapobiega to wydostawaniu się gazów poza układ pomiarowy (np. poprzez ciekły metal) i umożliwia wychwycenie wszystkich powstających gazów przez układ pomiarowy.

Pomiędzy szklaną rurką (7), a giętym przewodem (10) umieszczona jest szklana rurka długości 15 cm, średnicy wewnętrznej 4 mm, średnicy zewnętrznej 6 mm z węglem aktywnym, na którym adsorbowane są składniki organiczne gazów wydzielających się z poszczególnych mas. W rurce znajdują się dwie warstwy (sekcje) węgla aktywnego oddzielone od siebie warstwą wełny szklanej. Pierwsza sekcja węgla aktywnego, o masie 800 mg, jest warstwą pomiarową, natomiast druga sekcja, o masie 100 mg, jest warstwą kontrolną. Analizie poddawane są obie warstwy węgla aktywnego. Jeżeli w II sekcji w rurce adsorpcyjnej zawartość analizowanego składnika przekracza 10% zawartości tego składnika w I sekcji, to wyniki te są niepoprawne.

Kształtkę do badań sporządza się z badanej masy w ilości 200 g. Naważkę wsypuje się do tulei o wewnętrznej średnicy 50 mm, ustawionej na podstawie i zagęszcza przy użyciu standardowego ubijaka laboratoryjnego poprzez 5-krotne uderzenie ciężarka ubijaka. Sporządzona kształtkę wkłada się do formy (rys. 104), a przygotowaną formę zalewa żeliwem szarym o temperaturze 1350°C, wytopionym w piecu indukcyjnym. Czas zalewania liczony od momentu pojawienia się ciekłego żeliwa na dnie formy do chwili przykrycia przez lustro stopu górnej, czołowej powierzchni kształtki i mieści się w granicach 7 – 9 sekund. W momencie gdy lustro stopu zakryje górną powierzchnię kształtki, otwiera się zawór (13) i wydzielające się gazy wypełniają butlę (11). Za koniec wydzielania się gazów przyjmuje się moment ustalenia się poziomu wody w butli (około 15 minut). Dla każdego rodzaju masy wykonywano co najmniej dwa pomiary, a jako wynik ostateczny przyjmowano średnią arytmetyczną zarówno co do ilości wydzielających się gazów, jak i zawartości badanych związków w tych gazach.

Warstwa węgla aktywnego z zaadsorbowanymi substancjami organicznymi jest poddawana ekstrakcji w dwusiarczku węgla. Po odpowiednim przygotowaniu próbka ekstraktu jest wprowadzana na chromatograf gazowy. Analiza jest prowadzona z zastosowaniem detektora płomieniowo - jonizacyjnego (FID).

W celu porównania wpływu mas formierskich z dodatkiem pyłów z odpylania stacji przerobu mas na środowisko naturalne z masą formierską dotychczas stosowaną w odlewni wykonano próby zalewania kształtek standardowych do badania gazotwórczości. Przed wymieszaniem do mas tych wprowadzano wymaganą, ze względów technologicznych, ilość wody, aby zapewnić odpowiednią wilgotność masy. Kształtki te poddawano suszeniu w temperaturze 110°C przez 2 godziny. Tak przygotowane próbki umieszczano w formie i zalewano ciekłym żeliwem o temperaturze 1350°C. Badano kinetykę wydzielających się gazów oraz ich skład chemiczny. Po zakończeniu wydzielania się gazów rurki z węglem aktywnym odłączano z zestawu i przekazywano do laboratorium w celu dalszej obróbki.

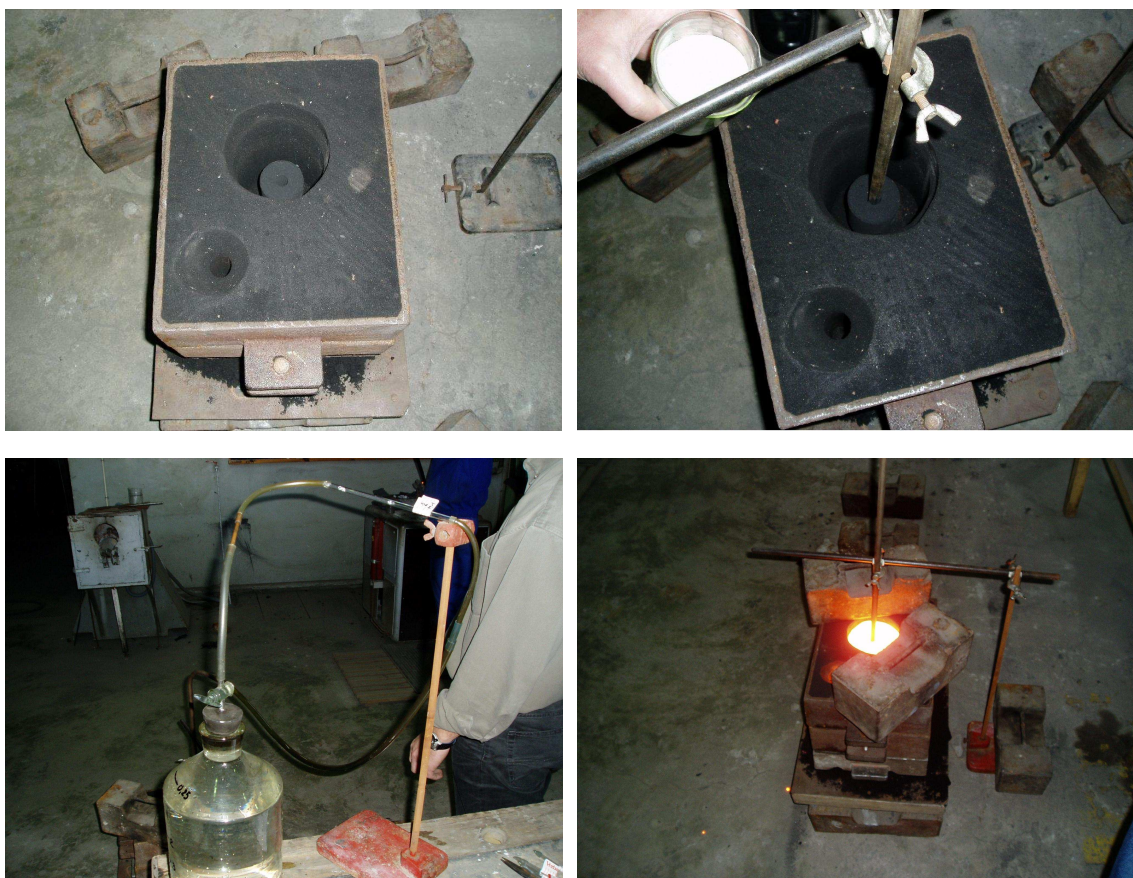
Pierwsza próba zalewania dotyczyła masy M1, którą sporządzono wg receptury stosowanej w odlewni żeliwa tj.:

- masa używana 100 cz.w.,
- Kormix 75 2,3 cz.w.,
- piasek kwarcowy 3,2 cz.w..

Drugą kształtkę (M2) przygotowano wg zaproponowanej nowej receptury tj.:

- masa używana 100 cz.w.,
- Kormix 75 1,8 cz.w.,
- piasek kwarcowy 2 cz.w.,
- pył P2 5 cz.w..

Na rysunku 106 przedstawiono sposób przygotowania formy, zalewania oraz pobierania próbek gazów.



*Rys. 106. Proces przygotowania formy i pobieranie próbek gazów do analizy*

W tabeli 36 przedstawiono wyniki emisji gazów podczas zalewania kształtki standardowej do pomiaru wydzielalności gazów.

Tabela 36. Emisja gazów z mas M1 i M2

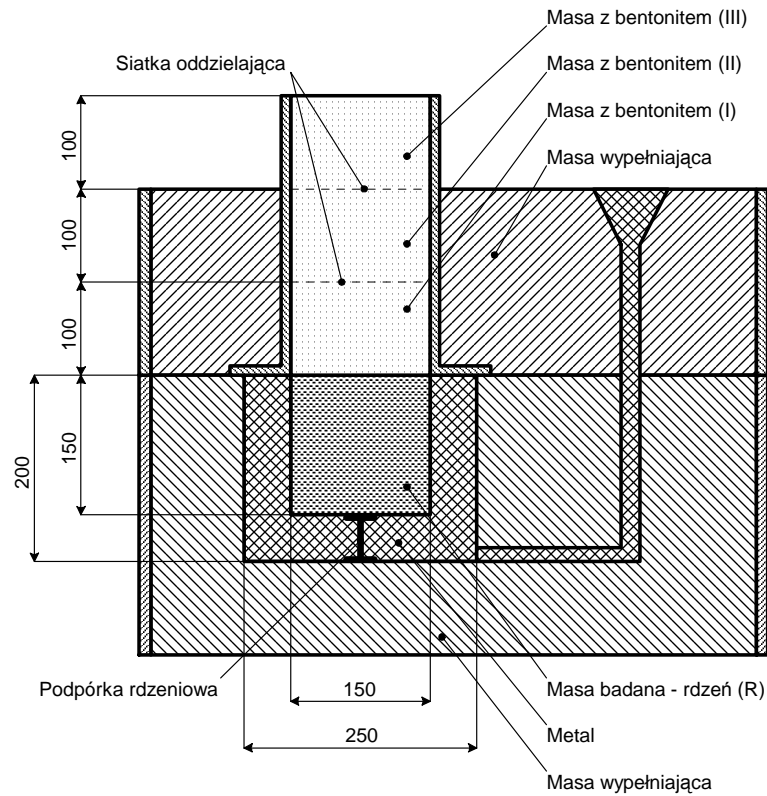
Mierzony składnik	Ilość powstającego składnika/rdzeń		Ilość powstającego składnika/kg s.m.	
	Masa M1 W = 3,32%	Masa M2 W = 3,58%	Masa M1 W = 3,32%	Masa M2 W = 3,58%
<b>objętość gazów</b>	4,25 dm <sup>3</sup>	6,4 dm <sup>3</sup>	22,15 dm <sup>3</sup>	32,64 dm <sup>3</sup>
<b>benzen</b>	10,2 mg	25,6 mg	53,17 mg	130,55 mg
<b>toluen</b>	1,3 mg	1,93 mg	6,78 mg	9,84 mg
<b>etylobenzen</b>	<0,01 mg	0,03 mg	<0,05 mg	0,153 mg
<b>o-,m-,p-ksyleny</b>	0,09 mg	0,11 mg	0,47 mg	0,561 mg

Badania wydzielalności gazów z masy bez dodatku pyłu z odpylania stacji przerobu mas (masa M1) oraz z masy z dodatkiem 5 cz. w. pyłu (masa M2) wykazały, że większą wydzielalnością gazów charakteryzowała się masa z dodatkiem pyłu. Z masy tej wydzielala się również większa ilość benzenu i toluenu w porównaniu do masy bez dodatku pyłu. Stężenie pozostałych składników było porównywalne. Należy jednak zaznaczyć, że badania gazotwórczości przeprowadzono z nadmiarem pyłu. W procesie odświeżania masy używanej w odlewni, w której prowadzono badania dodatek pyłu wynosi 0,5 – 1,5 cz. w., gdyż proces odpylania nie generuje tak dużych ilości pyłu. Można zatem powiedzieć, że wprowadzenie pyłu do masy używanej nie powoduje istotnego wzrostu szkodliwości masy.

### 6.3. Badanie wymywalności masy formierskiej z dodatkiem pyłu

Wymywalność szkodliwych substancji z mas formierskich i rdzeniowych ma również duże znaczenie w aspekcie ekologicznym. Szczególnie w ostatnich latach poświęcono temu zjawisku wiele uwagi. W literaturze odlewniczej pojawiły wyniki badań ukazujące skalę zagrożenia [114, 115, 117].

Badania wymywalności mas formierskich prowadzono przy zastosowaniu specjalnie do tego celu zaprojektowanej i wykonanej formy wraz z rdzeniem sporządzanym każdorazowo z badanej masy. Schemat stanowiska przedstawia rysunek 107. Formę zalewano ciekłym żeliwem. Temperatura zalewania wynosiła 1350°C.



Rys. 107. Schemat doświadczalnej formy do badania wymywalności mas [114, 115]

Sporządzono wyciąg wodny z próbek mas M1 i M2 o stosunku cieczy (wody dejonizowanej) do fazy stałej 10:1 wg PN-EN 12457-4:2006 (w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 4 mm). Uzyskane przesącze poddawano analizie chemicznej na zawartość wybranych substancji szkodliwych oraz metali. Wyniki przedstawiono w tabelach 37 i 38.

Tabela 37. Wyniki badań wymywalności masy M1 i M2 [77]

Badany wskaźnik	Jedn.	Wyciąg wodny masy formierskiej o stosunku cieczy do fazy stałej 10:1		Dopuszczalne wartości wymywania do składowania na składowisku odpadów obojętnych	Identyfikacja metody badawczej
		M1	M2		
Odczyn	pH	7,1	5,3	-	PN-90/C-04540/01
Przewodność elektryczna właściwa	μS/cm	25,6	9,25	-	PN-EN 27888-1999
Ogólny węgiel organiczny OWO	mg C/l	1,59	<1,0	30000	PN-EN 1484:1999
ChZT – Cr	mgO <sub>2</sub> /l	10,2	6,0	-	PN-74/C – 04578/03
BZT-5	mg O <sub>2</sub> /l	0,9	3,1	-	PN-EN 1899-1:2002
Chlorki	mg Cl/l	1,58	<5,0	800	PN-ISO 9297:1994
Cynk	mgZn/l	0,014	0,0115	4	PN-EN ISO 11885:2001
Ołów	mgPb/l	<0,005	<0,005	0,5	
Kadm	mgCd/l	<0,001	<0,001	0,04	
Miedź	mgCu/l	0,043	0,0023	2	
Chrom ogólny	mgCr/l	0,0037	<0,002	0,5	
Nikiel	mgNi/l	<0,005	<0,005	0,4	
Arsen	mgAs/l	<0,005	<0,005	0,5	
Indeks fenolowy	mg/l	<0,002	<0,002	1	PN-OSO 6439:1994
Formaldehyd	mg/l	0,034	0,002	-	Metoda 8110 HACH

Tabela 38. Suma wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych wymywanych z mas M1 i M2 [77]

Badany wskaźnik	Jedn.	Wyciąg wodny masy formierskiej o stosunku cieczy do fazy stałej 10l/kg		Dopuszczalne wartości wymywania do składowania na składowisku odpadów obojętnych	Identyfikacja metody badawczej
		M1	M2		
Naftalen	µg/l	0,033	0,080	-	WWA wyizolowano w oparciu o aplikację 134 firmy MACHEREY NAGEL, a oznaczenie chromatograficzne na chromatografii gazowym GC-MS wykonano w oparciu o Zarządzenie GIOŚ nr 7:1993
Acenaftylen	µg/l	0,007	0,016	-	
Acenaftalen	µg/l	0,008	0,017	-	
Fluoren	µg/l	0,023	0,034	-	
Fenantren	µg/l	0,069	0,068	-	
Antracen	µg/l	0,014	0,064	-	
Fluoranten	µg/l	0,060	0,029	-	
Piren	µg/l	0,047	0,017	-	
Benzo(a)antracen	µg/l	0,009	<0,005	-	
Chryzen	µg/l	0,003	0,007	-	
Benzo(b)fluoranten	µg/l	<0,002	<0,004	-	
Benzo(k) fluoranten	µg/l	<0,002	<0,003	-	
Benzo(a)piren	µg/l	<0,002	<0,005	-	
Dibenzo(a,h)antracen + indeno(1,2,3cd)piren	µg/l	<0,002	<0,012	-	
Benzo(ghi)perylene	µg/l	<0,002	<0,010	-	
<b>SUMA</b>	<b>µg/l</b>	<b>&lt;0,283</b>	<b>&lt;0,371</b>	<b>6</b>	

Zawartości metali wymywanych z mas M1 i M2 są bardzo zbliżone. Znaczne różnice występują natomiast w odniesieniu do wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA). Z masy z dodatkiem pyłu wydziela się ich w sumie około 30% więcej. Wynika to zapewne z faktu, że pewna ilość WWA może być skondensowana na ziarnach dodawanego do masy pyłu.

Pomimo większej wymywalności niektórych składników masa formierska z dodatkiem pyłu spełnia kryteria w sprawie składowania jej na składowiskach odpadów obojętnych.

*Badania gazotwórczości i wymywalności zostały wykonane w Odlewni Doświadczalnej przy współpracy z Katedrą Chemii i Korozji Metali Wydziału Odlewnictwa AGH. Analizę przesączy wodnych wykonało laboratorium Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie.*

## **Wnioski końcowe:**

1. Przedstawione w pracy wyniki badań fizykochemicznych i instrumentalnych pozwalają stwierdzić, że pyły z suchego odpylania stacji przerobu mas z bentonitem stanowią cenny i pełnowartościowy materiał do sporządzania mas jako częściowy zamiennik mieszanki bentonitowo – węglowej i piasku kwarcowego. Masa formierska zachowuje swoje właściwości, a wykonane odlewy spełniają wymagania jakościowe.
2. Metoda spektroskopii w podczerwieni jest cennym narzędziem do oceny jakości bentonitu i pyłów z suchego odpylania mas z bentonitem. Pozwala na określenie struktury oraz zmian zachodzących w materiałach zawierających montmorillonit pod wpływem wysokiej temperatury. Obecność pasm pochodzących od węglanów może wskazywać na przeprowadzony proces aktywacji bentonitu. Dokładna analiza ilościowa wymaga wypracowania bardzo precyzyjnej metodyki pomiarowej.
3. Badania właściwości wytrzymałościowych i technologicznych mas używanych z dodatkiem pyłu pozwalają postawić następujące wnioski:
  - a. dodatek pyłu do masy używanej w ilości do 5% praktycznie nie zmienia jej właściwości. Obniża jedynie przepuszczalność,
  - b. dodatek pyłu nie ma większego wpływu na wartość zagęszczalności czy płynności, a w zdecydowany sposób poprawia wytrzymałość masy,
  - c. biorąc pod uwagę rodzaj pyłu tzn. moc urządzeń, przy których został odzyskany, najbardziej uzasadniony pod względem technologicznym i ekonomicznym wydaje się wybór pyłu P2 pozyskany przy nastawie wentylatora 80%.
4. Zaproponowany nowy sposób odświeżania masy używanej, poprzez zmniejszenie dodatku mieszanki bentonitowo – węglowej oraz piasku kwarcowego i wprowadzenie pyłu z odpylania stacji przerobu mas pozwala na uzyskanie dobrych właściwości technologicznych masy formierskiej oraz zagospodarowanie dużych ilości pyłów, stanowiących odpad przemysłowy. Dzięki temu zmniejsza się niekorzystny wpływ odlewni na środowisko

i obniżają koszty jej funkcjonowania, poprzez oszczędności na dodatkach do mas formierskich oraz wyeliminowanie opłat za składowanie odpadów.

5. Przeprowadzone próby półprzemysłowe potwierdziły możliwość wprowadzenia do masy formierskiej z bentonitem pyłu z odpylania stacji przerobu mas. Pod względem jakości powierzchni odlewy z mas z dodatkiem pyłów nie różnią się od odlewów z mas bez pyłu, nie stwierdzono również wad.
6. Pyły z odpylania nadają się do sporządzania mieszanek bentonitowo – pyłowych. Jak wykazały analizy chemiczne sporządzonych mieszanek, zawierają one prawie 50% montmorillonitu.
7. Pyły z odpylania stacji przerobu mas z bentonitem mogą być granulowane bez stosowania dodatkowego spoiwa, dzięki wykorzystaniu właściwości wiążących lepiszcza aktywnego zawartego w granulowanym materiale. Granulat można transportować na składowisko odpadów lub do innego odbiorcy bez zagrożenia pylenia lub rozpadu.
8. Pyły z suchego odpylania stacji przerobu mas wydzielają mniej SO<sub>2</sub> i BTEX niż mieszanka bentonitowo – węglowa Kormix 75. Większa emisja CO<sub>2</sub> z próbki pyłu wskazuje na zanieczyszczenie substancjami organicznymi z procesu technologicznego.
9. Emisja BTEX z pyłów z suchego odpylania mas z bentonitem daje pozytywne wyniki pod względem ekologicznym. W porównaniu do czystej mieszanki bentonitowo-węglowej emisja tych związków gwałtownie spada i jest kilkakrotnie niższa w przypadku etylobenzenu i ksylenów.
10. Masa formierska z dodatkiem pyłów charakteryzowała się wyższą gazotwórczością i wymywalnością niektórych składników. Mimo to, masy te nie stanowią potencjalnego zagrożenia dla środowiska i mogą być składowane na składowiskach odpadów obojętnych.

## Literatura

- [1] Bednárová V., Mikšovský: Wykorzystanie pyłów z odpylania jako dodatku do mas z bentonitem, *Przegląd Odlewnictwa* 2/2005, s. 116-117.
- [2] Tilch W., Grefhorst C., Kleimann W.: Bentonite als Formstoffbinder – eine praxisnahe Bewertung der Eigenschaften, teil.1, *Giesserei-Praxis* 2/2002, s. 53 – 62.
- [3] Lewandowski J.L.: Znaczenie temperatury dla właściwości używanej masy wiązanej bentonitem, *Przegląd Odlewnictwa* 4/2002, s. 130-134.
- [4] Baier D., Schmidt F.: Namorit – Nowy rodzaj bentonitu do klasycznych mas formierskich, *Przegląd Odlewnictwa*, 6/2004 s. 497-505.
- [5] Lewandowski J.L.: Wpływ pyłu węgla kamiennego na toksyczność masy klasycznej, *Przegląd Odlewnictwa* 10/1998 s. 322-325.
- [6] Lewandowski J.L., Solarski W., Zawada J.: Znaczenie pyłu węgla kamiennego w wilgotnej masie klasycznej dla szkodliwości dla otoczenia, *Przegląd Odlewnictwa* 10/1999, s. 378-383.
- [7] Lewandowski J.L.: *Tworzywa na formy odlewnicze*, Wydawnictwo Akapit, Kraków 1997.
- [8] Heinrich M., Pittelkow Th., Hasse S.: Grosstechnische Umstellung von Bentonit und Glanzkohlenstoff-Bildern in Formstoffsystem, *Giesserei-Praxis* 4/2006, s. 105 -113.
- [9] Tilch W.: Ermittlung des Aufbereitungsverhältnes bentonitgebundener Formstoffe (Betriebssande), *Giesserei-Praxis* 1/2004, s. 12 – 18.
- [10] Podobed O., Grefhorst C., Böhnke S.: Der neue Bentonit Makrobond, *Giesserei-Praxis* 9/2007, s. 354 – 356.
- [11] Grefhorst C.: Geruchs – und Schadstoff – Emissionsreduzierung mit selektierten und modifizierten Bentonitem, *V Formstoff – Tage*, 17 – 18 Februar 2004.
- [12] Grefhorst C., Podobed O., Böhnke S.: Bentonitgebundene Formstoffe, *Giesserei* 92 03/2005, s. 63-67.
- [13] Praca Naukowo – Badawcza nr 3.371.81: Analiza zjawisk zachodzących w tworzywie formy odlewniczej podczas krzepnięcia i stygnięcia odlewu i ich wpływ na przebieg procesów przygotowania masy używanej, Kraków 1984, s. 28 – 29.
- [14] Wojas H.-J., Tewes S., Üffing F.:Tone für den Einsatz als Formstoffbinder, *Giesserei – Praxis* 9/2006, s. 259 – 273.
- [15] Grefhorst C.: Prüfung von Bentoniten, *Giesserei* 5/2006, s. 26-31.

- [16] Grefhorst C.: Współczesne masy z bentonitem, Przegląd Odlewnictwa, 1-2/2007, s. 14 -15.
- [17] Brümmer G.: Zum Ausleerverhalten bentonitgebundener Foren, Giesserei-Praxis 2/2002, s. 63 – 70.
- [18] Brümmer G.: Nachweis und Steuerung des Gehalts an pyrolisierbaren Kohlenstoffverbindungen im bentonitgebundenen Formstoff, Giesserei-Praxis 5/2002, s. 172 – 180.
- [19] Mikulczyński T.: Zastosowanie metody ultradźwiękowej do badania mas i materiałów formierskich, Praca habilitacyjna, Politechnika Wrocławska, Wydział Mechaniczny, 1995.
- [20] Mikulczyński T., Samsonowicz Z., Więclawek R.: Nowa metoda pomiaru wilgotności mas formierskich, Archiwum Odlewnictwa 2/2002, Nr 5, s. 93-99.
- [21] Mikulczyński T., Więclawek R., Polański J., Ślufarski R.: Wpływ zawartości lepiszcza i wybranych dodatków na pomiar wilgotności masy formierskiej metodą impulsową, Archiwum Odlewnictwa 4/2004, Nr 12, s. 53-58.
- [22] Mikulczyński T., Ganczarek M., Ciskowski S., Dworzak Ł.: Nowa metoda oznaczania zawartości lepiszcza w masie formierskiej, Przegląd Odlewnictwa 10-11/2006, s. 574-577.
- [23] Zych J.: Określenie gęstości pozornej mas formierskich metodą ultradźwiękową, Acta Metallurgica Slovaca, R . 5, 2/1999, s. 233 – 237.
- [24] Zych J.: Synteza zastosowań techniki ultradźwiękowej w analizie kinetyki wybranych procesów zachodzących w tworzywach formierskich, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo – Dydaktyczne, AGH Kraków, 2007.
- [25] Dańko J., Dańko R., Łucarz M.: Procesy i urządzenia do regeneracji osnowy zużytych mas formierskich, Wydawnictwo Naukowe „Akapit”, Kraków 2007.
- [26] Dańko R.: Porównawcze badania regeneracji zużytych mas z bentonitem w wybranych systemach regeneracji, Materiały konferencyjne, X Konferencja Odlewnicza TECHNICAL 2007, s. 165 – 176.
- [27] Dańko J., Holtzer M., Dańko R.: Dobór efektywnych procesów regeneracji oraz gospodarka masami formierskimi w aspekcie najlepszych dostępnych technik (NDT – BAT), Archiwum Odlewnictwa 2006, R. 6, nr 20, s. 31 – 38.
- [28] Łucarz M.: Opracowanie podstaw konstrukcji odśrodkowych regeneratorów mas formierskich, Rozprawa doktorska, Wydział Odlewnictwa AGH, Kraków 1996.

- [29] Dańko R.: Podstawy teoretyczne i technologiczne doboru optymalnych sposobów regeneracji suchej zużytych mas odlewniczych, Rozprawa doktorska, Wydział Odlewnictwa AGH, Kraków 2006.
- [30] What is Geko? Prospekt firmy Süd – Chemie AG, s. 5.
- [31] Liu J., Yamada H., Kozaki T., Sato S., Ohashi H.: Effect of silica sand on activation energy for diffusion of sodium ions In montmorillonite and silica sand mixture, *Journal of Contaminant Hydrology* 61 2003, s. 85-93.
- [32] Tyagi B., Chudasama Ch. D., Jasra R., V.: Determination of structural modification In acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A* 64, 2006, s. 273 – 278.
- [33] Hiroshi I.: Compaction properties of granular bentonites, *Applied Clay Science* 31, 2006, s. 47 – 55.
- [34] Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer k., Meyer F. M.: Comparison of methods for the quantification of montmorillonite in bentonites, *Applied Clay Science* 22, 2002, s. 145 – 151.
- [35] Wersin P.: Geochemical modeling of bentonite porewater in high-level waste repositories, *Journal of Contaminant Hydrology* 61, 2003, s. 405 – 422.
- [36] Dellisanti F., Minguzzi V., Valdré G.: Thermal and structural properties of Ca-rich montmorillonite mechanically deformed by compaction and shear, *Applied Clay Science* 31, 2006, s. 282 – 289.
- [37] Kościówko H., Wyrwicki R.: *Metodyka badań kopalni ilastych*, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa-Wrocław 1996.
- [38] Pigłowski J.: Perspektywy wykorzystania organofilizowanych bentonitów do produkcji nanokompozytów polimerowych, *Materiały konferencyjne, Materiały Polimerowe Pomerania – Plast 2007, Szczecin – Kołobrzeg 23 – 25. 05. 2007s.* 173.
- [39] Kawatra S.K., Ripke S.J.: Developing and understanding the bentonite fiber bonding mechanism., *Minerals Engineering*, vol. 14, No 6, 2001, s. 647-659.
- [40] Stoch L.: *Minerały ilaste*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1974.
- [41] Pagacz J., Pielichowski K.: Modyfikacja krzemianów warstwowych do zastosowań w nanotechnologii, *Czasopismo Techniczne z. 1-Ch/2007*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, s. 133 – 147.
- [42] Jelínek P.: *Pojivové soustavy slévárenských formovacích směsí (Chemie slévárenských pojiv)*, Ostrava, 2004.

- [43] Özcan A. S., Özcan A.: Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 276, 2004, s. 39 – 46.
- [44] Ran C., Daemen J. J. K., Schuhen M D., Hansen F. D.: Dynamic compaction properties of bentonite, *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences* 34: 3-4, 1997, s. 253.
- [45] Montes-H G, Geraud Y., Duplay J., Reuschlé T.: ESEM observations of compacted bentonite submitted to hydration/dehydration conditions, *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 262, 2005, s. 14 – 22.
- [46] Cases J.M., Berend I., Besson G., Francois M., Uriot J.P., Thomas F., Poirier J.E.: Mechanism of adsorption and desorption of water vapour by homoionic montmorillonite. 1. The sodium exchange form, *Langmuir* 8, 1992, s. 2730 – 2739.
- [47] Cases J.M., Berend I., Francois M., Uriot J.P., Michot L.J., Thomas F.: Mechanism of adsorption and desorption of water vapour by homoionic montmorillonite. 3. The Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> exchanged forms, *Clays Clay Minerals* 45, 1997, s. 8 – 22.
- [48] Rutherford D.W., Effect of exchanged cation on the micro – porosity of montmorillonite, *Clays Clay Minerals* 45, 1997, s. 534 – 543.
- [49] Neaman A., Pelletier M., Villieras F.: The effect of exchanged cations, heating and hydration on textural properties of bulk bentonite and its corresponding purified montmorillonite, *Applied Clay Science* 22, 2003, s. 153 – 168.
- [50] Montes-H G, Duplay J., Martinez L., Geraud Y., Rousset-Tournier B.: Influence of interlayer cations on the water sorption and swelling – shrinkage of MX80 bentonite, *Applied Clay Science* 23, 2003, s. 309 – 321.
- [51] Lagaly G.: Principles of flow of kaolin and bentonite dispersions, *Apply Clay Science* 4, 1989, s. 105 – 123.
- [52] Yildiz N., Sarikaya Y., Çalimli A.: The effect of the electrolyte concentration and pH on the rheological properties of the original and the Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – activated Kütahya bentonite, *Apply Clay Science* 14, 1999, s. 319 – 327.
- [53] Müller M.: Veränderung der Formstoffewerte bentonitgebundener Formstoffe, *Giesserei-Praxis* 1-2/2006, s. 23 – 30.
- [54] Wenninger C.E.: Water – Clay Entities on Grain Surfaces as Defined by a Scanning – type Elektron Microscope, *AFS Transactions, American Foundrymen's Society, Proceedings of the Seventy – Fourth Annual Meeting, Vol. 78.*

- [55] Wu P., Wu H., Li R.: The microstructural study of thermal treatment of montmorillonite from Heping, China, *Spectrochimica Acta Part A* 61, 2005, s. 3020 – 3025.
- [56] Jelínek P.: Interakce voda-jíl a vlastnosti bentonitových směsí, *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské v Ostravě*, roč. XXVII, 1981, č.1, řada hutnická, článek 880.
- [57] Volzone C., Rinaldi J. O., Ortiga J.: N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> adsorption by TMA – and HDP – Montmorillonites, *Materials Research*, Vol. 5 no. 4 São Carlos Oct./ Dec. 2002, Print ISSN 1516 – 1439.
- [58] Holtzer M.: Czy można wyeliminować pył węglowy z mas klasycznych?, *Przegląd Odlewnictwa* 12/2005, s. 794-799.
- [59] Dubovina N.V.: Oolityzacja ziaren osnowy mas formierskich jako jedna z przyczyn niestabilności wilgoci, *Lit. Proizvodstvo* 2003, Nr 7, s. 25-28.
- [60] Lichý P.: Vliv teplotních podmínek na kvalitu jednotné bentonitové směsi z pohledu oolitizace křemenných zrn, *Slévárství LI*, 2003, 4-5, s. 182 – 185.
- [61] Dzwonnik I.: Badania fizyko-chemicznych zjawisk w wilgotnych formach napyłanych pyłem węglowym, *Wyższa Szkoła Inżynierska w Zielonej Górze, Wydział Mechaniczny, Wydawnictwa Wyższej Szkoły Inżynierskiej, Zielona Góra*, 1991.
- [62] Moore A., Brown A.: Coal Dust in Greensand – New Look at a Very Old Practice. *Proc. Mater. The 66th World Foundry Congress*, 6-9 September 2004, Istanbul, s. 575-586.
- [63] Lautenschläger K.H., Schröter W., Wanninger A.: *Nowoczesne kompendium chemii*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007.
- [64] Lewandowski J.L.: Nośniki węgla błyszczącego, *Przegląd Odlewnictwa* 10/2000, s. 384-386.
- [65] *Odlewnicze materiały formierskie. Pył węglowy. PN-91/H-11008.*
- [66] Jelínek P., Dubrawski S., Miksovsky F., Sawicki J.P., Chmielniak A., Wichrowski J., Wiech M., Pilch W.: Meßgerät zur Bestimmung des Glanzkohlenstoffträgers in Gießereiformstoffen, *Giesserei – Praxis*, 2/2001, s. 70 – 74.
- [67] Dobosz St. M., Kutschera R.: Dodatki węglotwórcze firmy S&B drogą do wysokiej jakości odlewów, *Przegląd Odlewnictwa* 5-6/2008, s. 302 – 304.
- [68] Baier D.: Glanzkohlenstoffbildner wird zur unentbehrlichen Hilfe für Nagsussand, *Giesserei-Erfahrungsaustausch*, 10/2002, s. 445 – 448.
- [69] Grefhorst C.: Einfluss von Zusatzstoffen auf den bentonitgebundenen Formstoff, *Giesserei – Erfahrungsaustausch* 11/2002, s. 483 – 487.

- [70] Tilch W., Grefhorst C., Kleimann W.: Bentonite als Formstaoffbinder – eine praxisnahe Bewertung der Eigenschaften, teil 2, Giesserei – Praxis 2/2003, s. 61-69 .
- [71] Lafay V.S., Neltner S.L.: Green sand without seacoal. AFS Transactions 2004, vol. 112, s. 671-681.
- [72] Grefhorst C., Crepez R.: Bentonitgebundene Formstoffe ohne organische Zusätze für Eisenguss, Giesserei 91 12/2004, s. 24 – 30.
- [73] <http://pl.wikipedia.org> (28.01.2009).
- [74] Holtzer M., Bobrowski A., Drożyński D., Bigaj A., Kirchner D., Żuchliński R.: Zagospodarowanie pyłów z odpylania stacji przerobu mas z bentonitem, X Konferencja Technical „Odlewnictwo XXI wieku – technologie, maszyny i urządzenia odlewnicze”, Nowa Sól, 24-26.05.2007, s. 29-35.
- [75] Sprawozdanie z projektu celowego ROW-II-089/2006 realizowanego w latach 2006-2007, kierownik projektu M. Holtzer.
- [76] Bobrowski A.: Sposoby zagospodarowania pyłów z odpylania stacji przerobu mas z bentonitem, Materiały Konferencyjne z II Krakowskiej Konferencji Młodych Uczonych, Kraków 20 – 22. 09. 2007, s. 281 – 290.
- [77] Holtzer M., Bobrowski A.: Wpływ na środowisko dodatku pyłów z suchego odpylania do mas z bentonitem, Acta Metallurgica Slovaca, 13, 4/2007, s. 39-43.
- [78] Sypniewski T.: Wpływ dodatku pyłu ze stacji przerobu mas na właściwości mas z bentonitem, Praca dyplomowa, Wydział Odlewnictwa AGH, Kraków, 2008.
- [79] Kuczyńska H., Kamińska-Tarnawska E., Majkrzak P.: Wpływ modyfikacji montmorillonitu na właściwości reologiczne organicznych układów powłokotwórczych z jego udziałem, Polimery 2008, 53, nr 7-8, s. 551 – 558.
- [80] Dellisanti F., Valdré G.: Study of structural properties of ion treated and mechanically deformed commercial bentonite, Applied Clay Science 28, 2005, s. 233 – 244.
- [81] Madejová J.: FTIR techniques in clay mineral studies, Vibrational Spectroscopy 31, 2003, s. 1 -10.
- [82] Gereli G., Seki Y., Kusoğlu I., Yurdakoc: Equilibrium and kinetics for the sorption of promethazine hydrochloride onto K10 montmorillonite, Journal of Colloid and Interface Science 299, 2006, s. 155 – 162.
- [83] Sathyamoorthy A., Raj P., Gupta N. M., Samant S. D.: Effect of preparation conditions on the characteristics of Fe<sup>3+</sup> - K10 clay catalysts, Catalysis Letters 81, 2002, s. 97 – 100.

- [84] Calarge L. M., Meunier A., Formoso M. L. L.: A bentonite bed in the Aceguá (RS, Brasil) and Melo (Uruguay) areas: a highly crystallized montmorillonite, *Journal of South American Earth Sciences* 16, 2003, s. 187 – 198.
- [85] Andrejkovičová S., Janotka I., Komadel P.: Evaluation of geotechnical properties of bentonite from Lieskovec deposit, Slovakia, *Applied Clay Science* 38, 2008, s. 297 – 303.
- [86] Madejová J., Janek M., Komadel P., Herbert H.-J., Moog H.C. FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems, *Applied Clay Science* 20, 2002, s. 255 – 271.
- [87] Hongping H., Ray F., Jianxi Z.: Infrared study of HDTMA<sup>+</sup> intercalated montmorillonite, *Spectrochimica Acta Part A* 60, 2004, s. 2853 – 2859.
- [88] Grabowska B., Holtzer M.: Zastosowanie promieniowania mikrofalowego do sieciowania układu poli(akrylan sodu)/żel krzemionkowy stosowanego jako spoiwo w masach odlewniczych, *Polimery*, t. LII, 2007, s. 841 – 847.
- [89] Ozcan A. S., Ozcan A.: Absorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid – activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 276, 2004, s. 39 – 46.
- [90] Acemana S., Lahav N., Yariv S.: A thermo – FTIR – spectroscopy analysis of Al-pillared smectites differing in source of charge, in KBr disks, *Thermochimica Acta* 340 - 341, 1999, s. 349 - 366 .
- [91] Roggendorf H., Grond W., Hurbanic M.: Structural characterization of concentrated alkaline silicate solutions by <sup>29</sup>Si-NMR spectroscopy, FT-IR spectroscopy, light scattering, and electron microscopy – molecules, colloids, and dissolution artefacts, *Glass Science and Technology* 69, 1996, s. 216 – 231.
- [92] Shewring N. I. E., Jones T. G. J., Maitland G., Yarwood J.: Fourier Transform Infrared Spectroscopic Techniques to Investigate Surface Hydration Processes on Bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 176, 1995, s. 308 – 317.
- [93] Sitarz M., Mozgawa W., Handke M.: Rings in the structure of silicate glasses, *Journal of Molecular Structure* 511 – 512, 1999, 281 – 285.
- [94] Paluszkiwicz C., Holtzer M., Bobrowski A.: FTIR analysis of bentonite in moulding sands, *Journal of Molecular Structure* 880, 2008, s. 109 – 114.
- [95] Klingenberg M., Dohrmann R., Kaufhold S., Stanjek H.: A new method for identifying Wyoming bentonite by ATR – FTIR, *Applied Clay Science* 33, 2006, s. 195 – 206.

- [96] Łagoda G.: Wykorzystanie techniki FTIR do oznaczania zawartości montmorillonitu w materiałach formierskich, Praca dyplomowa, Wydział Odlewnictwa AGH, Kraków, 2008.
- [97] Radojević Z., Mitrović A.: Study of montmorillonite and cationic activators system rheological characteristic change mechanism, Journal of the European Ceramic Society 27, 2007, s. 1691 – 1695.
- [98] Stanovení respirabilní frakce oxidu křemičitého ( $\alpha$  – křemene) v prachu, Pokročilá FT – IR Spektrometrie, Prospekt firmy Nicolet s. r. o. <http://www.nicolet.cz>.
- [99] Abo-Naf S. M., El Batal F. H., Azooz M. A.: Characterization of some glasses in the system  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ -RO by infrared spectroscopy, Materials Chemistry and Physics 77, 2002, s. 846 – 852.
- [100] Sitarz M., Handke M., Mozgawa W.: Identification of silicoxygen rings in  $\text{SiO}_2$  based on IR spectra, Spectrochimica Acta Part A 56, 2000, s. 1819 – 1823.
- [101] Vicente - Rodriguez M. A., Suarez M., Bañares – Muñoz M. A., Lopez – Gonzalez J.: Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates, Spectrochimica Acta Part A 52, 1996, s. 1685 – 1694.
- [102] Kumon T.: Ocena możliwości wykorzystania techniki FTIR do oznaczania zawartości  $\text{SiO}_2$  w wybranych materiałach stosowanych na osnovę mas formierskich, Praca dyplomowa, Kraków, 2008.
- [103] Tabak A., Afsin B., Caglar B., Koksall E.: Characterization and pillaring of Turkish bentonite (Resadiye), Journal of Colloid and Interface Science 313, 2007, s. 5 – 11.
- [104] <http://farad.prz.edu.pl/~wolan/files/origin/origin/conv.htm> (4.11.2008)
- [105] Madejová J., Kečkáš J., Pálková H., Komadel P.: Identification of components in smectite/kaolinite mixtures. Clay Minerals, 37, 2002, s. 377 – 388.
- [106] Görlich E., Błaszczak K., Handke M.: Infrared spectra of silica polymorphs, Mineralogia Polonica 14, Nr 1-2, 1983.
- [107] Czaja M.: Wyniki badań strukturalnych kwarców i chalcedonów z bazaltoidów w Lubiechowej (Góry Kaczawskie), Prace Mineralogiczne 82, Wyd. PAN, 1992, s. 41.
- [108] Bobrowski A.: Charakterystyka bentonitów i pyłów z suchego odpylania mas z bentonitem metodą spektroskopii w podczerwieni, Materiały Konferencyjne z III Krakowskiej Konferencji Młodych Uczonych, Kraków 25-27 września 2008, s. 61-65.

- [109] Paluszkiewicz C., Holtzer M., Bobrowski A.: FTIR Analysis of Bentonites in Mould Sands, IXth International Conference on Molecular Spectroscopy, Wrocław - Łądek Zdrój 12 - 16.09.2007, s. 124.
- [110] Lewandowski J.L.: Masy formierskie i rdzeniowe. Warszawa 1991, Wydawnictwo Naukowe PWN.
- [111] Bobrowski A., Holzer M., Paluszkiewicz C.: Badanie zmian zachodzących w masach formierskich z bentonitem pod wpływem temperatury metodą spektroskopii w podczerwieni, XI Konferencja Odlewnicza TECHNICAL 2008, 29-31.05.2008.
- [112] Żymankowska S.: Pyły poprodukcyjne – nowoczesne metody ich analizy pod kątem szkodliwości dla środowiska, Praca dyplomowa, Wydział Odlewnictwa AGH, Kraków, 2008.
- [113] Raport z realizacji projektu celowego ROW-II-089, Zadanie II.5. Określenie możliwości granulowania pyłów (marzec 2007).
- [114] Holtzer M., Lewandowski J.L., Bilaska M., Grabowska B.: Wymywalność szkodliwych substancji z niektórych mas formierskich i rdzeniowych stosowanych w odlewniach żeliwa, Przegląd Odlewnictwa 10-11/2004, s. 870-874.
- [115] Holtzer M., Lewandowski J.L., Bilaska M., Grabowska B.: Charakterystyka mas formierskich i rdzeniowych stosowanych w odlewniach żeliwa, w aspekcie wymywalności z nich szkodliwych substancji, Przegląd Odlewnictwa 6/2004, s. 482 – 488.
- [116] Solarski W., Zawada J., Lewandowski J.L.: Znaczenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych dla oceny toksyczności mas formierskich, Przegląd Odlewnictwa, 7-8/1997, s. 234 – 235.
- [117] Lewandowski J.L.: Klassifikation der Form und Kernsande in Hinsicht auf die Toxizität, Przegląd Odlewnictwa 4/1994, s. 115 – 123.
- [118] Lewandowski J.L., Solarski W., Zawada J.: Air pollution by gases emitted from foundry moulds during their filling. Acta Metallurgica Slovaca 3/1997, s. 598 – 602.

## Spis rysunków

- Rys. 1.** Schemat powstawania bentonitu w Bawarii
- Rys. 2.** Struktura montmorillonitu
- Rys. 3.** Pęcznienie i kurczenie bentonitu obserwowane za pomocą mikroskopu skaningowego
- Rys. 4.** Sposób rozdziału warstw w bentonicie i obsadzenia kationów Na i Ca
- Rys. 5.** Dwa mechanizmy wiązania bentonitu na koncentracie magnetytu. Diagram A i B pokazuje mechanizm dyspersyjny, C – mechanizm włóknowy
- Rys. 6.** Mechanizm włóknowy bentonitu
- Rys. 7.** Interpretacja mechanizmu działania węgla błyszczącego
- Rys. 8.** Schemat obiegu masy formierskiej w odlewni
- Rys. 9.** Graficzne przedstawienie składu ziarnowego mieszanki bentonitowo-węglowej Kormix 75 i pyłów
- Rys. 10.** Zdjęcia mikroskopowe pyłu P2 i mieszanki Kormix 75 przy powiększeniu 20×
- Rys. 11.** Widma FTIR montmorillonitu KSF i K10
- Rys. 12.** Widmo FTIR mieszanki bentonitowo-węglowej Kormix 75, Ecosil oraz montmorillonitu K10
- Rys. 13.** Fragment widma FTIR mieszanek bentonitowo-węglowych Kormix 75, Ecosil oraz montmorillonitu K10 w zakresie liczb falowych 2000-400  $\text{cm}^{-1}$
- Rys. 14.** Porównanie widm mieszanki bentonitowo-węglowej Kormix 75 z węglanem sodu
- Rys. 15.** Druga pochodna Fouriera dla mieszanek Kormix 75 i Ecosil w wybranym zakresie liczb falowych 1000 – 600  $\text{cm}^{-1}$
- Rys. 16.** Dekonwolucja fragmentu widma mieszanek Kormix i Ecosil w zakresie liczb falowych 1200 - 400  $\text{cm}^{-1}$
- Rys. 17.** Widma FTIR pyłów z suchego odpylania stacji przerobu mas z bentonitem w pełnym zakresie liczb falowych
- Rys. 18.** Fragment widma FTIR pyłów z suchego odpylania stacji przerobu mas z bentonitem w zakresie liczb falowych 2000-400  $\text{cm}^{-1}$
- Rys. 19.** Fragment widma FTIR mieszanki Kormix 75, pyłu P2 i P5 w zakresie liczb falowych 1200 – 400  $\text{cm}^{-1}$
- Rys. 20.** Fragment widma FTIR pyłów P2 i P5 dla zakresu liczb falowych odpowiadających  $\text{SiO}_2$
- Rys. 21.** Fragment drugiej pochodnej Fouriera widm wybranych pyłów w zakresie liczb falowych 1000-600  $\text{cm}^{-1}$
- Rys. 22.** Dekonwolucja fragmentu widma pyłu P1, P2 i P5 w wybranym zakresie liczb falowych
- Rys. 23.** Widma mas formierskich z różną zawartością pyłu oraz masy dotychczas stosowanej w odlewni
- Rys. 24.** Fragment widm FTIR mas formierskich z różną zawartością pyłu oraz masy dotychczas stosowanej w odlewni w zakresie 1300-400 $\text{cm}^{-1}$
- Rys. 25.** Wpływ temperatury wygrzewania różnych bentonitów na ilość zaadsorbowanego błękitu metylenowego
- Rys. 26.** Wpływ temperatury przepalenia mas zawierających 7 części wagowych bentonitu na ich wytrzymałość na rozciąganie przy stosunku wodno glinowym SW=0,5
- Rys. 27.** Widma montmorillonitu K10 wygrzewanego w sposób ciągły w temperaturach 300 - 800°C
- Rys. 28.** Fragment widma FTIR montmorillonitu K10 wygrzewanego w sposób ciągły w temperaturach 300 - 800°C w zawężonym obszarze liczb falowych
- Rys. 29.** Fragment widma mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 wygrzewanej w sposób ciągły w zakresie temperatury 300-800°C
- Rys. 30.** Fragment widma mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 wygrzewanej w sposób ciągły w temperaturze 300 - 800 °C w zakresie liczb falowych 900 - 400  $\text{cm}^{-1}$
- Rys. 31.** Mieszanka Kormix 75 wygrzewana przez 5 minut w danej temperaturze
- Rys. 32.** Widma FTIR uzyskane dla mas wygrzewanych w badanym zakresie temperatury

- Rys. 33.** Widma FTIR uzyskane dla mas wygrzewanych w poszczególnych temperaturach w zakresie  $1400 - 400\text{cm}^{-1}$
- Rys. 34.** Widma FTIR uzyskane dla mas wygrzewanych w temperaturze  $110$  i  $800^{\circ}\text{C}$  w zakresie  $1400-400\text{cm}^{-1}$
- Rys. 35.** Widma FTIR mas w zakresie  $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$
- Rys. 36.** Analiza derywatograficzna mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75
- Rys. 37.** Analiza derywatograficzna pyłu P2
- Rys. 38.** Dyfraktogram mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75
- Rys.39.** Dyfraktogram pyłu P1
- Rys.40.** Dyfraktogram pyłu P5
- Rys. 41.** Porównanie dyfraktogramów dla pyłu P1 mieszanki Kormix 75
- Rys. 42.** Porównanie dyfraktogramów dla pyłu P5 i mieszanki Kormix75
- Rys. 43.** Porównanie dyfraktoogramów dla pyłu P1 i pyłu P5
- Rys. 44.** Piasek kwarcowy – powiększenie  $50 \times$  oraz analiza składu chemicznego na powierzchni ziarna
- Rys. 45.** Montmorylonit KSF powiększenie  $500 \times$  i obszar analizy składu chemicznego
- Rys. 46.** Ecosil powiększenie  $100 \times$  i obszar analizy składu chemicznego
- Rys. 47.** Kormix 75 powiększenie  $2500 \times$  oraz  $500 \times$  z zaznaczonymi obszarami analizy chemicznej
- Rys. 48.** Pył P1 powiększenie  $2500 \times$
- Rys. 49.** Pył P1 powiększenie  $500 \times$  i  $100 \times$  oraz obszary analiz składu chemicznego
- Rys. 50.** Pył P2 powiększenie  $500 \times$ ,  $100 \times$  oraz obszary analizy składu chemicznego
- Rys. 51.** Pył P3 powiększenie  $500 \times$  i  $100 \times$  oraz obszary analizy składu chemicznego
- Rys. 52.** Pył P4 powiększenie  $500 \times$ ,  $100 \times$  oraz obszary analizy składu chemicznego
- Rys. 53.** Pył P5 powiększenie  $500 \times$  i  $2500 \times$
- Rys. 54.** Pył P5 powiększenie  $500 \times$ ,  $100 \times$  oraz obszary analizy składu chemicznego
- Rys. 55.** Przepuszczalność masy świeżej z pyłem P2
- Rys. 56.** Przepuszczalność masy świeżej z pyłem P5
- Rys. 57.** Wytrzymałość na ściskanie masy świeżej z pyłem P2
- Rys. 58.** Wytrzymałość na ściskanie masy świeżej z pyłem P5
- Rys. 59.** Osypliwość masy świeżej z pyłem P2
- Rys. 60.** Osypliwość masy świeżej z pyłem P5
- Rys. 61.** Zagęszczalność masy świeżej z dodatkiem pyłu P2
- Rys. 62.** Zagęszczalność masy świeżej z dodatkiem pyłu P5
- Rys. 63.** Przepuszczalność masy używanej z różnymi pyłami
- Rys. 64.** Wytrzymałość na ściskanie masy używanej w zależności od rodzaju pyłu
- Rys. 65.** Osypliwość masy używanej w zależności od rodzaju i udziału pyłu
- Rys. 66.** Przepuszczalność masy używanej z dodatkiem pyłu P2 w zależności od wilgotności
- Rys. 67.** Wytrzymałość na ściskanie masy używanej z dodatkiem pyłu P2
- Rys. 68.** Wytrzymałość na rozciąganie masy używanej z pyłem P2
- Rys. 69.** Wytrzymałość na ścinanie masy używanej przy zmiennym dodatku pyłu P2
- Rys. 70.** Płynność Dieterta masy używanej z pyłem P2
- Rys. 71.** Osypliwość masy używanej z pyłem P2
- Rys. 72.** Zagęszczalność masy używanej z pyłem P2 w funkcji wilgotności
- Rys. 73.** Model schodkowy płytek wzorcowych
- Rys. 74.** Forma do wykonania prób półprzemysłowych
- Rys. 75.** Odlewy z I cyklu obiegu masy
- Rys. 76.** Odlewy z II cyklu obiegu masy – wariant 1
- Rys. 77.** Odlewy z II cyklu obiegu masy – wariant 2
- Rys. 78.** Odlewy z III cyklu obiegu masy – wariant 1
- Rys. 79.** Odlewy z III cyklu obiegu masy – wariant 2
- Rys. 80.** Odlewy z IV cyklu obiegu masy – wariant 1
- Rys. 81.** Odlewy z IV cyklu obiegu masy – wariant 2
- Rys. 82.** Odlewy z V cyklu obiegu masy – wariant 1
- Rys. 83.** Odlewy z V cyklu obiegu masy – wariant 2

- Rys. 84.** Wyniki analiz sitowych mieszanek bentonitowo – węglowych z pyłem P1
- Rys. 85.** Granulaty uzyskane z pyłów z odpylania mas z bentonitem
- Rys. 86.** Zawartość wody w granulacie w zależności od czasu sezonowania
- Rys. 87.** Zakres wydzielalności wody z mieszanki Kormix 75
- Rys. 88.** Zakres wydzielalności CO<sub>2</sub> z mieszanki Kormix 75
- Rys. 89.** Zakres wydzielalności SO<sub>2</sub> z mieszanki Kormix 75
- Rys. 90.** Zakres wydzielania się fragmentów lekkich węglowodorów alifatycznych z mieszanki Kormix 75
- Rys. 91.** Zakres wydzielalności benzenu z mieszanki Kormix 75
- Rys. 92.** Zakres wydzielalności toluenu, etylobenzenu i ksylenów z mieszanki Kormix 75
- Rys. 93.** Zakres wydzielalności etylobenzenu i ksylenów z mieszanki Kormix 75
- Rys. 94.** Zakres wydzielalności wody z pyłu P2
- Rys. 95.** Zakres wydzielalności CO<sub>2</sub> z pyłu P2
- Rys. 96.** Zakres wydzielalności dla SO<sub>2</sub> z pyłu P2
- Rys. 97.** Zakres wydzielalności dla CH<sub>3</sub> z pyłu P2
- Rys. 98.** Zakres wydzielalności benzenu z pyłu P2
- Rys. 99.** Zakres wydzielalności dla toluenu, etylobenzenu i ksylenów z pyłu P2
- Rys. 100.** Zakres wydzielalności etylobenzenu i ksylenów z pyłu P2
- Rys. 101.** Emisja dwutlenku węgla z poszczególnych próbek
- Rys. 102.** Emisja dwutlenku siarki z poszczególnych próbek
- Rys. 103.** Emisja BTEX z poszczególnych próbek
- Rys. 104.** Stanowisko do oznaczania objętości wydzielanych gazów (gazotworczości) i emisji m. in. BTEX
- Rys. 105.** Zmodyfikowany układ do pomiaru gazotworczości mas formierskich i rdzeniowych
- Rys. 106.** Proces przygotowania formy i pobieranie próbek gazów do analizy
- Rys. 107.** Schemat doświadczalnej formy do badania wymywalności mas

## Spis tabel

- Tabela 1.** Wymagania dotyczące pyłu węglowego stosowanego do mas z bentonitem wg PN-91/H-11008
- Tabela 2.** Parametry urządzeń odpylających stację przerobu mas w czasie pobierania próbek pyłów
- Tabela 3.** Ilości wychwyconych pyłów przy różnej intensywności odpylania stacji przerobu mas
- Tabela 4.** Parametry masy formierskiej w czasie pobierania pyłów
- Tabela 5.** Charakterystyka pyłów z odpylania, mieszanki Kormix 75 i mieszanki Ecosil
- Tabela 6.** Zawartość metali ciężkich w pyłach oraz surowcach do sporządzania masy
- Tabela 7.** Analiza chemiczna mas formierskich, z których pobrano próbki pyłów
- Tabela 8.** Wyniki badań mas używanych (MZ) w okresie, w którym pobierano próbki pyłów
- Tabela 9.** Wyniki badań mas odświeżonej (MO) z końca okresu, w którym pobierano próbki pyłu
- Tabela 10.** Analiza składu ziarnowego mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 oraz poszczególnych pyłów
- Tabela 11.** Analiza ziarnowa mas używanych (MF), z których pochodziły próbki pyłu
- Tabela 12.** Analiza ziarnowa masy używanej (MZ)
- Tabela 13.** Analiza ziarnowa masy odświeżonej (MO)
- Tabela 14.** Zestawienie pasm dla montmorillonitu K10 i montmorillonitu KSF
- Tabela 15.** Zestawienie pasm dla mieszanek bentonitowo – węglowych Kormix 75 i Ecosil oraz dla montmorillonitu K10
- Tabela 16.** Zestawienie pasm dla mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75 i pyłu P2
- Tabela 17.** Skład chemiczny ziarna piasku kwarcowego
- Tabela 18.** Skład chemiczny montmorillonitu KSF
- Tabela 19.** Skład chemiczny mieszanki bentonitowo – węglowej Ecosil w punktach i zaznaczonych obszarach
- Tabela 20.** Skład chemiczny mieszanki bentonitowo – węglowej Kormix 75
- Tabela 21.** Skład chemiczny pyłu P1 w wybranych obszarach
- Tabela 22.** Skład chemiczny pyłu P2 w wybranych obszarach
- Tabela 23.** Skład chemiczny pyłu P3
- Tabela 24.** Skład chemiczny pyłu P4
- Tabela 25.** Skład chemiczny pyłu P5
- Tabela 26.** Zawartość podstawowych składników w masie formierskiej z bentonitem oraz pyle P2
- Tabela 27.** Zestawienie obliczeń udziału poszczególnych składników masy w zależności od sposobu odświeżania
- Tabela 28.** Skład wagowy odświeżanych mas
- Tabela 29.** Zestawienie wyników analizy chemicznej dla różnych rodzajów mas
- Tabela 30.** Skład mas dla dwóch sposobów odświeżania masy
- Tabela 31.** Analiza chemiczna mieszanki Kormix 75 z pyłem P2
- Tabela 32.** Analiza ziarnowa mieszanki Kormix 75 z pyłem P2
- Tabela 33.** Wyniki pomiaru wilgotności i wodoodporności granulatu
- Tabela 34.** Wyniki badań EGA cz. 1
- Tabela 35.** Wyniki badań EGA cz. 2
- Tabela 36.** Emisja gazów z mas M1 i M2
- Tabela 37.** Wyniki badań wymywalności masy M1 i M2
- Tabela 38.** Suma wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych z mas M1 i M2