

Henryk Greinert
Andrzej Jędrzak

ZAWARTOŚĆ FENOLU W ODPADACH ODLEWNICZYCH ORAZ WODACH PODZIEMNYCH I POWIERZCHNIOWYCH W SĄSIEDZTWIE WYSYPISKA

Streszczenie

Celem pracy było stwierdzenie i określenie stopnia wymywalności fenolu z odpadowych mas formiersko-rdzeniarskich oraz ustalenie wpływu składowanych odpadów na jakość wód podziemnych i powierzchniowych. Stwierdzono, że najbardziej niebezpiecznymi są odpady rdzeniowe a zwłaszcza masy z nieutwardzoną żywicą. Zawierają one od 12,5 do 24,0 mg fenolu wymywalnego przez wodę w 1 kg odpadów. Ze składowanych na wysypisku odpadów wody opadowe wymywają fenol, który zanieczyszcza wody podziemne i powierzchniowe. Stężenie fenolu w wodach podziemnych na obszarze wysypiska wahało się w granicach od 0,0 do 0,06 mg/dm³.

Produkcja odlewów związana jest z powstawaniem znacznych ilości odpadów. Orientacyjnie na 1 kg wyprodukowanych, dobrych odlewów przypada od 0,4 do 0,5 kg odpadów z czego od 80 do 95% stanowią zużyte masy formiersko-rdzeniarskie a resztę zużycie z żeliwiaków, pieców elektrycznych i ciepłownictwa. W tabeli 1 zestawiono ilości odpadów formiersko-rdzeniarskich nagromadzonych w Polsce i Dolnośląskich Zakładach Odlewniczych w Szprotawie wg stanu na koniec 1982 r. oraz ilości odpadów wytworzonych w tym roku w rozbiciu na wykorzystane gospodarczo, unieszkodliwione i składowane na wysypiskach [1, 2].

Tabela 1

ILOŚĆ ODPADÓW FORMIERSKO-RDZENIARSKICH NAGROMADZONYCH I WYTWORZONYCH W POLSCE ORAZ DZO SZPROTAWA W 1982 R.

Odpady mas formiersko-rdzeniarskich	Odpady nagromadzone, stan na 31.12.82 r. tys. ton	Odpady wytworzone w 1982 r., tys. t.			
		ogółem	wykorzystane	unieszkodliwione	składowane
Polska	5 432	1 599	875	3	721
DZO Szprotawa	420	10,4	6,9	—	3,5

Doc. dr hab. inż. Henryk Greinert, dr inż. Andrzej Jędrzak — Wyższa Szkoła Inżynierska w Zielonej Górze

Charakterystyka mas formiersko-rdzeniarskich

Masy formiersko-rdzeniarskie są mieszaniną piasków i glin formierskich, różnego typu spoiw, pyłu węglowego i niewielkiej ilości środków pomocniczych. Ostatnio w coraz szerszym zakresie jako spoiwo wiążące ziarna piasku stosowane są żywice syntetyczne termo- lub chemoutwardzalne o niskim ciężarze cząsteczkowym.

Najbardziej przydatne do przygotowania mas formiersko-rdzeniarskich okazały się żywice fenolowo-formaldehydowe, zarówno typu rezolowego jak i nowolakowego oraz żywice mocznikowe. W tabeli 2 przedstawiono ilości ważniejszych materiałów zużywanych w ciągu roku do produkcji form w DZO Szprotawa oraz ich średni udział w masie.

Tabela 2

ILOŚCI MATERIAŁÓW ZUŻYWANYCH ROCZNIE W DZO SZPOTAWA DO WYKONANIA FORM I RDZENI

Nazwa materiału	Roczne zużycie, t.	Średni udział w masie, %
piaski kwarcowe	9 398	90 — 96,8
piaski formierskie	1 249	
glina formierska	133	95,0
bentonit	696	0,4 — 5,8
pył węglowy	393	0,5 — 4,0
spoiwa olejowe	35	0,6 — 2,1
piaski powlekane żywicami	22	
żywice		
— fenolowo-formaldehydowe KHDII		4,0
— mocznikowo-formaldehydowe Formal S		3,1
— mocznikowo-furfurylowe G-2S		3,2
urotropina	0,5	0,5
kwas ortofosforowy	1,2	1,0
sole amonowe	0,7	0,6

Zastosowanie żywic jako spoiwa ma szereg zalet w porównaniu z spoiwami tradycyjnymi [3, 4]. Spoiwa syntetyczne powodują znaczne podwyższenie wytrzymałości mechanicznej form odlewniczych, co pozwala na zmniejszenie grubości ścianek form a w konsekwencji na zmniejszenie ilości zużywanych mas formierskich. Odlewy wykonane w tych formach mają gładszą powierzchnię co zmniejsza nakład pracy przy późniejszej obróbce. Zastosowanie spoiw żywicowych umożliwiło wprowa-

dzenie w procesie odlewniczym bardzo ekonomicznej metody odlewania skorupowego.

Z innych korzyści stosowania żywic syntetycznych należy wymienić zmniejszenie ilości gazów wydzielających się podczas procesu odlewania.

Obok niewątpliwych korzyści stosowania żywic syntetycznych do przygotowania mas formierskich mogą występować również pewne następstwa ujemne. Przede wszystkim istnieje obawa, że ze składowanych na wysypiskach mas odpadowych, wody opadowe wymywają substancje chemiczne, które mogą zanieczyszczać wody podziemne i powierzchniowe. Szczególnie niebezpieczne z punktu widzenia ochrony wód są odpady zawierające nieutwardzone lub słabo utwardzone żywice fenolowe. Odpady takie zawierają pewne ilości wolnych fenoli, formaldehydu i innych substancji wymywanych przez wodę [5, 6, 7, 8, 9].

Cel i przedmiot badań

Przeprowadzone badania miały na celu stwierdzenie i określenie stopnia wymywalności fenolu z odpadowych mas formiersko-rdzeniarskich oraz ustalenie wpływu składowanych odpadów na jakość wód podziemnych i powierzchniowych.

Przedmiot badań stanowiły odpady odlewnicze z Dolnośląskich Zakładów Odlewniczych w Szprotawie składowane na wysypisku zakładowym.

Wymywalność fenoli z odpadów odlewniczych

Do oznaczania wymywalności substancji chemicznych z odpadów formierskich stosowanych jest szereg metod badawczych różniących się czasem trwania, warunkami prowadzenia wymywania oraz wielkością próby odpadów [7, 9, 10, 11].

W prowadzonych badaniach zastosowano metodę statyczną mieszania próbki odpadów z wodą w stosunku 1 : 10. Proces wymywania prowadzono przez 24 godziny. Próbkę odpadów w ilości 0,1 kg wprowadzano do zlewki i zalewano 1 dm³ wody destylowanej. Zawartość zlewki mieszano co godzinę przez okres 5 minut za pomocą mieszadła wolnobrotowego. Po upływie 24 godzin oddzielano roztwór od osadu. W roztworze oznaczano fenol a odpad poddawano ponownie procesowi wymywania. Kolejnym wymywaniom poddawano jedynie te odpady, dla których w roztworze po ługowaniu wykrywano fenol.

Badaniom wymywalności poddano próby odpadów odlewniczych pobrane w dniu 23 maja 83 r. z hałd położonych w sąsiedztwie DZO Szpro-

tawa oraz wału przeciwpowodziowego usypanego ze zużytych mas formierskich wzdłuż prawego brzegu rzeki Bóbr. Próby odpadów rozdrażniano w młynie do wielkości ziaren $< 1 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ i poddawano wymywaniu. Charakterystykę prób odpadów, stężenie fenolu w roztworach po wymywaniu oraz zawartości fenolu wymywalnego przez wodę z 1 kg odpadów zestawiono w tabeli 3.

Dla roztworów po pierwszym wymywaniu w celu określenia ich toksyczności przeprowadzono test biologiczny na rozwielitkach. Wynik testu przedstawiono w tabeli 3 podając procent śmiertelności rozwielitek po 24 i 48 godzinach.

Wpływ odpadów odlewniczych na wody podziemne i rzekę Bóbr

W celu określenia wpływu składowanych odpadów formierskich na wody podziemne i powierzchniowe przeprowadzono rozszerzone analizy wody pobieranej z 5 odwiertów wykonanych na terenie wysypiska, ze studni znajdującej się w sąsiedztwie wysypiska, ze zbiornika wody przemysłowej, z zastoiska na prawym brzegu rzeki Bóbr oraz z rzeki Bóbr przed i za wysypiskiem. Dodatkowo wykonano analizy ścielków odprowadzanych z zakładu do rzeki.

Tabela 3

ZAWARTOŚĆ FENOLU I TOKSYCZNOŚĆ ROZTWORÓW PO ŁUGOWANIU ODPADÓW ODLEWNICZYCH Z DZO SZPOTAWA

Nr pró- by	Stężenie fenolu w roztworze wymywającym, mg/dm ³		Ilość fenolu wymywanego z 1 kg odpadów, mg/kg	Śmiertelność rozwielitek, %	
	wymywanie I	wymywanie II		24 ha	48 ha
1.	12,5—24,0	0,036—0,042	125,4—240,4	35	90
2.	0,021—0,032	0,010—0,003	0,22—0,35	20	35
3.	0,010—0,006	0,0	0,10—0,06	15	25
4.	0,008—0,004	0,0	0,08—0,04	5	10
5.	0,0	—	0,0	0	0
6.	0,0	—	0,0	5	10
7.	0,005—0,003	0,0	0,05—0,03	10	15
8.	0,0	—	0,0	10	20

Charakterystyka prób

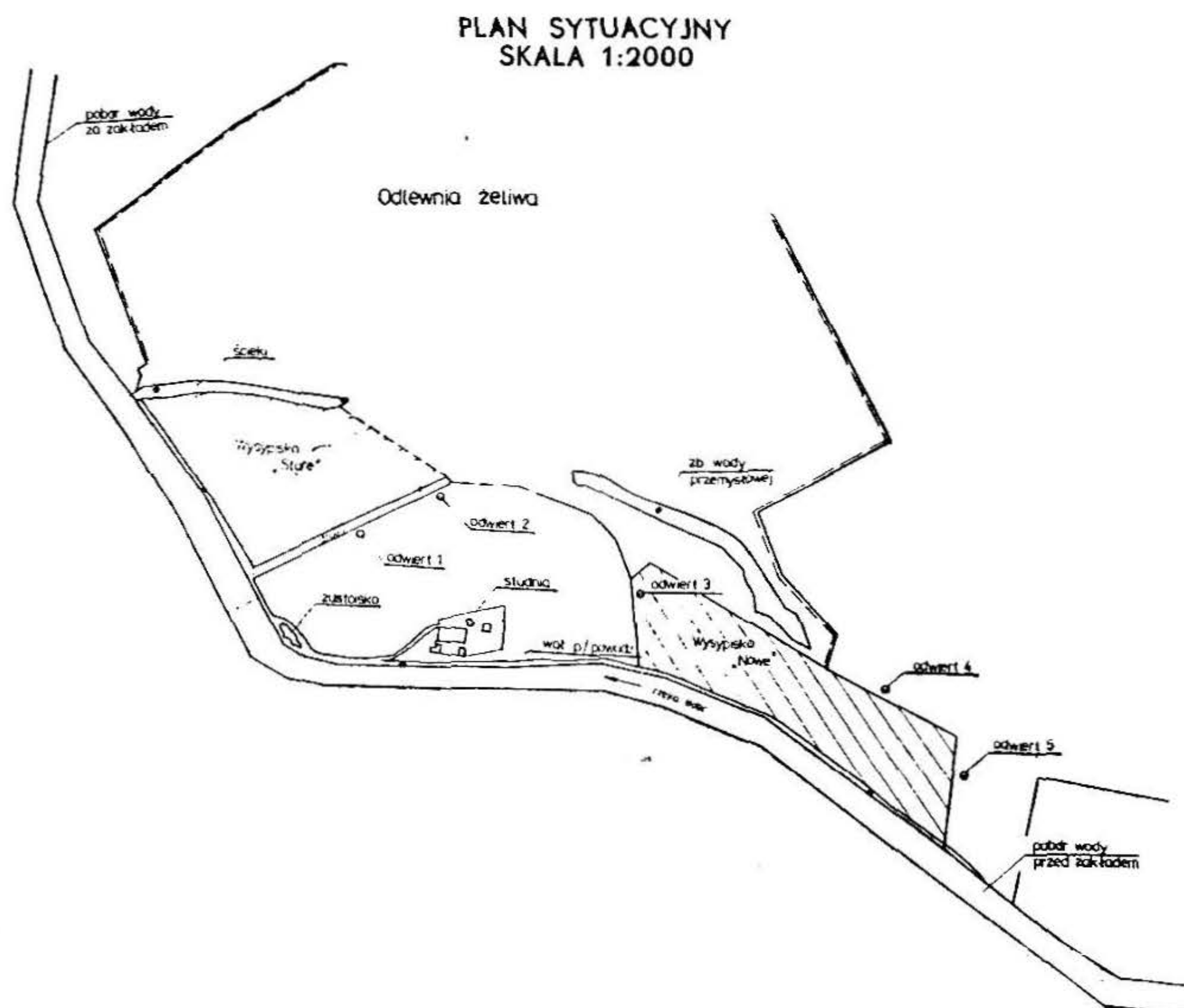
Próbka nr 1— masa rdzeniowa z nieutwardzoną żywicą fenolowo-formaldehydową

nr 2— wykorzystana masa rdzeniowa

nr 3 — masa formierska

- nr 4— masa formiersko-rdzeniowa (uśredniona) pobrana z wału p/pow 50 m w dół rzeki od spiętrzenia
- nr 5— masa formiersko-rdzeniowa (uśredniona) pobrana z wału p/pow 250 m w dół rzeki od spiętrzenia
- nr 6— odpady pobrane z hałdy nie eksploatowanej od 1970 r. z warstwy na głębokości 1,0—1,2 m
- nr 7— odpady pobrane z hałdy nie eksploatowanej od 1970 r. z warstwy na głębokości 2,0—2,4 m
- nr 8— odpady żużlowe

Rozmieszczenie odwiertów na terenie wysypiska oraz miejsc pobierania prób wody powierzchniowej przedstawiono na rys. 1. Głębokość odwiertów wahała się od 1,5 do 3,5 m a głębokość studni wynosiła 6,5 m. Próby wody pobierano czterokrotnie w dniach 23.05, 6.06, 29.06 i 12.07.



Rys. 1. Rozmieszczenie odwiertów i miejsc poboru prób wody powierzchniowej

1983 r. W dniach 6 i 29 czerwca stan wody w odwiertach I, II i V był tak niski, że uniemożliwiał pobieranie prób wody. Wyniki analiz zestawiono w tabeli 4.

Tabela 4

**ZAWARTOŚĆ FENOLU W WODACH PODZIEMNYCH
I POWIERZCHNIOWYCH W POBLIŻU WYSYPISKA DZO W SZPROTAWIE**

Miejsce poboru prób wody	Stężenie fenolu, mg/dm ³			
	23.05	6.06	29.06	12.07
Odwiert I	0,008	—	—	0,016
Odwiert II	0,020	—	—	0,044
Odwiert III	0,000	0,010	0,020	0,036
Odwiert IV	0,000	0,014	0,020	0,000
Odwiert V	0,000	—	—	0,060
Studnia	0,000	0,000	0,000	0,000
Zbiornik wody przem.	0,000	0,000	0,000	0,000
Ścieki zakładowe	0,010	0,011	0,010	0,016
Bóbr — zastoisko	0,035	0,026	0,020	0,030
Bóbr powyżej wysypiska	0,000	0,000	0,000	0,000
Bóbr poniżej wysypiska	0,008	0,000	0,000	0,002

Omówienie wyników

Zawartości fenolu wymywalnego przez wody w odpadach odlewniczych są zróżnicowane w zależności od rodzaju odpadów i czasu ich składowania na wysypisku. Najwięcej fenolu zawierają odpady mas rdzeniowych z nieutwardzoną żywicą oraz wykorzystane masy rdzeniowe. Zawierają one na 1 kg masy odpadów odpowiednio 125÷240,4 mg i 0,22÷0,35 mg fenolu. Znacznie mniej fenolu (w porównaniu z odpadowymi masami rdzeniowymi) zawierają zużyte masy formierskie. Zawartość fenolu w 1 kg odpadów mas formierskich waha się w granicach 0,10÷0,06 mg. Uśrednione masy formiersko-rdzeniowe z wału przeciwpowodziowego i wysypiska nie eksploatowanego od 1970 r. można uznać za nieszkodliwe. Stężenie fenolu w wodzie po ługowaniu tych odpadów waha się w granicach od 0,0 do 0,008 mg/dm³. Dla większości prób było ono niższe od stężenia fenolu dopuszczalnego dla wód I klasy czystości. Odpady żużla nie zawierają fenoli.

Wyniki testu biologicznego potwierdzają wcześniejsze ustalenia, że najbardziej szkodliwe są odpady rdzeniowe a zwłaszcza masy z nieutwardzoną żywicą. Dla tych odpadów śmiertelność rozwielitek w wodzie po ługowaniu prób, po 48 godzinach, wynosiła 90%.

Analizy wód podziemnych i powierzchniowych pozwoliły ustalić, że fenol występuje w wodach podziemnych na obszarze wysypiska, w zastoisku na prawym brzegu Bobru, w ściekach zakładowych oraz w rzece Bóbr poniżej wysypiska. Nie stwierdzono występowania fenolu w wodzie ze studni i w zbiorniku wody przemysłowej. Stężenie fenolu w wodach podziemnych wahało się w granicach od 0,0 do 0,060 mg/dm³, w wodzie z zastoiska od 0,020 do 0,035 mg/dm³ a w ściekach zakładowych od 0,010 do 0,016 mg/dm³. W rzece Bóbr powyżej wysypiska nie wykryto fenolu, natomiast poniżej wysypiska w próbach wody pobranej w dniach 23.05 i 12.07.83 r. stwierdzono obecność fenolu o stężeniu 0,008 i 0,002 mg/dm³.

Wnioski

1. Żużle i masy formierskie można zaliczyć do nieszkodliwych odpadów przemysłowych. Składowanie ich na wysypiskach zakładowych usytuowanych poza terenem zaopatrzenia w wodę nie powinno stanowić zagrożenia dla środowiska.
Odpady te swym składem fizykochemicznym odpowiadają w przybliżeniu wymaganiom określonym dla drobnego materiału drogowego, dlatego celowe byłoby wykorzystanie ich jako materiału do niwelacji terenu i wykonywania nasypów.
2. Masy rdzeniowe a zwłaszcza masy rdzeniowe z nieutwardzoną żywicą ze względu na zawarty w nich duży ładunek fenolu, należy zaliczyć do odpadów przemysłowych niebezpiecznych. Wymywany przez wody opadowe fenol przedostaje się do wód podziemnych powodując lokalne zagrożenie środowiska.
3. Odpady rdzeniowe należy oddzielić od pozostałych odpadów odlewniczych i poddać utylizacji albo składować na wysypiskach uporządkowanych oczyszczając odcieki.

LITERATURA

- [1] *Rocznik statystyczny 1982*, Główny Urząd Statystyczny, Rok XLII, Warszawa.
- [2] DZO Szprotawa, dane nie publikowane.
- [3] Skarbiński M., *Projektowanie procesów technologicznych w odlewni*, PWN, Warszawa 1960.
- [4] Lewandowski L., *Materiały formierskie*, PWN, Kraków 1971.
- [5] Włodarczyk K., *Opracowanie rozwiązań i zastosowanie metod ograniczających szkodliwy wpływ odpadów odlewniczych na środowisko naturalne. Etap I. Prace doświadczalno-badawcze nad migracją substancji chemicznych z odpadów na wysypisku do wód gruntowych*. Prace nauk. bad. I Od Kraków 1981.

- [6] Polkowski J., *Badanie wpływu wybranych odpadów na środowisko i organizmy żywe*, Inst. Kształt. Środ., Warszawa 1980.
- [7] Rakowski A., Kopeć B., *Wymywalność fenoli i niektórych innych związków z odpadowych mas formierskich*, Gaz, Woda i Techn. Sanit., 1974, 5(48), 1951.
- [8] Morley G., Show F. M., *Disposal of waste materials*, Chem. Binders, A Foundries Warwick, 1976, Birmingham 1976, ref 24.
- [9] Chmielewska B., Olszowski T., Rzeszut J., Skuza A., Włodarczyk K., Zmudzińska M., *Prace doświadczalne w aspekcie ograniczenia ujemnego wpływu odpadów odlewniczych na środowisko*, Prace nauk. bad. IOd, Kraków 1982.
- [10] Rzeszut J., *Badania stopnia wymywalności substancji chemicznych z mas zwałowych z odlewni FSM w Skoczowie w aspekcie ochrony środowiska naturalnego*, Prace nauk. bad. IOd, Kraków 1982.
- [11] Kopeć B., *Studium i ekspertyza nad wpływem wysypisk zużytych mas formierskich z WSW w Andrychowie na zanieczyszczenie wód substancjami szkodliwymi*, B. P. „Biprowod”, Zabrze 1974.