

ARCHIVES
of
FOUNDRY ENGINEERING

Published quarterly as the organ of the Foundry Commission of the Polish Academy of Sciences

ISSN (1897-3310)
Volume 10
Special Issue 2/2010
9 – 13

1/2

Odpadowe pyły formierskie modyfikowane polielektrolitami

A. Baliński

Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków, Polska
Uniwersytet Pedagogiczny, Wydział Matematyczno-Fizyczno-Techniczny, ul. Podchorążych 2,
30-084 Kraków, Polska

Kontakt korespondencyjny: e-mail: jab@iod.krakow.pl

Otrzymano 20.05.2010, zaakceptowano do druku 05.06.2010

Streszczenie

Masa formierska z lepiszczem bentonitowym zawiera w swoim składzie niezbędne technologicznie dodatki pyłu węglowego lub organicznych nośników węgla błyszczącego. W wyniku termicznej destrukcji składników mas formierskich tworzą się toksyczne związki organiczne. Stanowią one większość emisji *HAPs* (*Hazardous Air Pollutions*), wraz z policyklicznymi pochodnymi tych związków. W powstających odpadach pylistych, stanowiących około 20% wszystkich odpadów ze stosowania klasycznych mas formierskich i rdzeniowych, występują pełnowartościowe materiały, które mogą być poddane całkowitemu recyklingowi pod warunkiem częściowego lub całkowitego usunięcia z nich związków zaliczanych do *HAPs*. W artykule opisano zagadnienia związane z modyfikacją wybranymi polielektrolitami (poli 4-styreno sulfonian sodu oraz poli-etyleno imina) odpadowych pyłów formierskich, pochodzących z odpylania suchego stacji przerobu mas formierskich z lepiszczem bentonitowym. Przedstawiono charakterystykę fizykochemiczną modyfikatorów, konformację ich cząsteczek oraz zależność potencjału Zeta od wartości pH, zarówno polielektrolitów, jak i odpadowego pyłu formierskiego modyfikowanego zastosowanymi polielektrolitami. Wybrany rodzaj polielektrolitu zostanie zastosowany jako modyfikator adsorpcyjny odpadowych pyłów formierskich, poddanych procesowi zaawansowanego utleniania *AO* (*Advanced Oxidation*) oraz obróbce ultradźwiękowej.

Słowa kluczowe: Innowacyjne technologie odlewnicze i materiały, Ochrona środowiska, Masa formierska z lepiszczem bentonitowym, Polielektrolity, Potencjał Zeta

1. Wstęp

Zastosowanie modyfikacji odpadowych pyłów formierskich za pomocą wybranych polielektrolitów, można rozpatrywać w połączeniu z procesem ich zaawansowanego utleniania *AO*, połączonego z obróbką ultradźwiękową. Zaawansowane utlenianie pewnej grupy związków chemicznych, przeprowadzane w celu neutralizacji ich negatywnego oddziaływania na środowisko naturalne, były przedmiotem wielu badań nie zawsze związanych z odlewnictwem. Dotyczyły one kinetyki reakcji utleniania i powstających produktów w wodzie pitnej [1], a także procesu utleniania benzenu [2, 3], czy fenoli [4]. Pod koniec lat

90. ubiegłego wieku pojawiły się pierwsze doniesienia literaturowe dotyczące zastosowania procesu *AO* w przemyśle odlewniczym [4, 5, 6-8]. Powszechnie stosowane w masie formierskiej dodatki pyłu węglowego, nośniki organiczne węgla błyszczącego oraz fenolowe, uretanowe i inne organiczne spoiwa mas rdzeniowych, są głównym źródłem zanieczyszczenia powietrza. Proces zaawansowanego utleniania jest definiowany jako proces zachodzący w fazie ciekłej (wodnej), powodujący tworzenie się rodników wodorotlenowych jako produktu pośredniego, bądź pośrednich produktów w sterujących procesach utleniających, powodujących przemianę i/lub rozkład określonych zanieczyszczeń. W pewnych warunkach, znaczna część węgla może zostać

przekształcona w węgiel aktywny i służyć jako adsorbent LZO (Lotnych Związków Organicznych) i HAPs (Hazardous Air Pollutions). Ponadto, substancje stosowane w AO mogą reagować i degradować niektóre związki organiczne, występujące w klasycznej masie formierskiej. Substancje rodnikowe służące do usuwania zanieczyszczeń, powstałe w procesie AO, mogą stać się szczególnie reaktywne w podwyższonych temperaturach, występujących w klasycznych masach formierskich podczas ich zalewania ciekłym metalem. Teoretycznie jest możliwe, że rodniki łączą się z takimi zanieczyszczeniami, jak benzen, toluen i fenol w wyniku addycji lub absorpcji.

W związku z powyższymi rozważaniami, postanowiono przeprowadzić modyfikację powierzchniową odpadowych pyłów formierskich za pomocą polielektrolitów, w celu zmiany struktury tworzonych przez nie suspensji wodnych.

2. Charakterystyka fizykochemiczna polielektrolitów zastosowanych w badaniach

W badaniach zastosowano dwa podstawowe rodzaje polielektrolitów, czyli poli 4-styreno sulfonian sodu o charakterze anionowym, oznaczony jako PSS oraz poli (etyleno imina) o charakterze amfoterycznym, oznaczony jako PEI, umożliwiającą regulację jej ładunku powierzchniowego przez zmianę pH suspensji.

Pomiary lepkości dynamicznej roztworów polielektrolitów, umożliwiające wyznaczenie ich konformacji, prowadzono przy zastosowaniu wiskozymetru kapilarnego. Sygnał z czujników konduktometrycznych oraz cyfrowy pomiar temperatury z dokładnością 0,1 °C był przetwarzany komputerowo, przy pomocy specjalnego oprogramowania. Każda z używanych kapilar była kalibrowana przy użyciu cieczy wzorcowych o precyzyjnie znanej lepkości. Dokładność pomiaru wynosiła 0,5% dla zakresu wartości lepkości 1-10 cP (0,001 – 0,01 Pa·s), natomiast precyzja (dokładność pomiaru lepkości względnej) wynosiła około 0,2%.

Przeprowadzono również obszerne charakterystyki warstewek polielektrolitów na powierzchniach międzyfazowych. W tym celu rozwinięto precyzyjną metodykę badawczą, umożliwiającą określenie kinetyki tworzenia i struktury warstewek polielektrolitów zarówno o charakterze anionowym, jak i kationowym, wytwarzanych na powierzchniach stałych. Metodyka ta jest oparta na pomiarze potencjału przepływu w płasko-równoległym zbiorniczku czteroelektrodowym. Zasada pomiaru polegała na wyznaczeniu zmian potencjału elektrycznego pomiędzy końcami kanału, które są ściśle skorelowane ze stopniem pokrycia powierzchni ładunkiem powierzchniowym cząstek. Zbadano wpływ czynników decydujących o właściwościach fizykochemicznych multiwarstw polielektrolitów, między innymi siły jonowej, rodzaju użytego polielektrolitu oraz wpływu ciężaru cząsteczkowego pierwszej warstwy pełniącej funkcję prekursora.

Warto podkreślić, że zastosowana metodyka badawcza umożliwia wyznaczenie nie tylko gęstości pokrycia warstwy polielektrolitów, lecz również ich orientacji na powierzchni międzyfazowej, co jest bardzo trudne przy pomocy innych metod, działających w warunkach *ex situ*.

Dane fizykochemiczne dla tych polielektrolitów zebrano w tabeli 1 oraz 2. W przypadku PSS przeprowadzono również symulacje numeryczne kształtu cząsteczki w roztworach elektrolitów, co pokazano na rysunku 1.

Analizując rysunek 1, można stwierdzić, że dla zakresu małych wartości sił jonowych, cząsteczki PSS przyjmują wydłużone konformacje, a kształt cząsteczki może być dobrze przybliżony kształtem sferoidy obrotowej o stosunku dłuższej do krótszej osi przekraczającym znacznie wartość 10.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne poli 4-styreno sulfonianu sodu (PSS)

właściwość	wartość
gęstość właściwa ρ_{PSS} , kg · m ⁻³	1,18 · 10 ⁻³
masa cząsteczkowa, kD	14,9
przekrój łańcucha cząsteczki d_e obliczony z symulacji, nm ²	1,17
długość cząsteczki, L_{ex} obliczona z symulacji, nm	19,6
promień hydrodynamiczny określony metodą PCS, nm	3,1
lepkość wewnętrzna	21,2

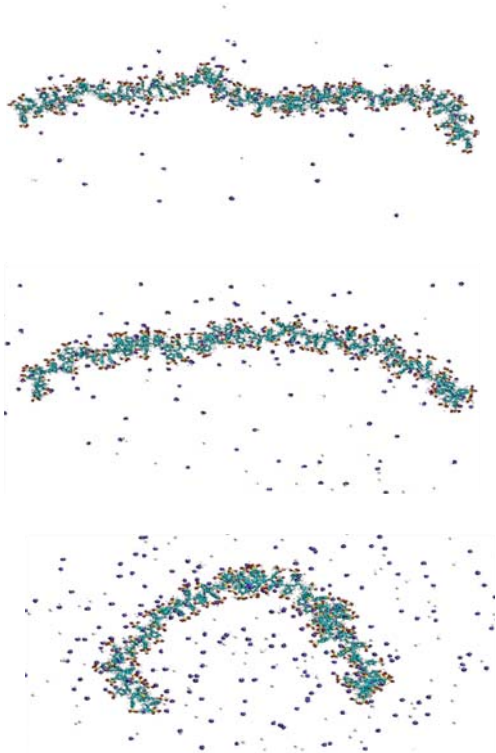
Tabela 2. Właściwości fizykochemiczne poli (etyleno iminy) (PEI)

właściwość	wartość
masa cząsteczkowa M_w	75 000
gęstość właściwa ρ_{PEI} , kg · m ⁻³	1,12 · 10 ⁻³
współczynnik dyfuzji D określony metodą PCS, cm ² · s ⁻¹	3,08 · 10 ⁻⁷
promień hydrodynamiczny R_H określony metodą PCS, nm	6,9
przekrój cząsteczki S_g obliczony z symulacji, nm ²	373
ruchliwość elektroforetyczna μ_e , cm ² · V ⁻¹ · s ⁻¹ , określona z zastosowaniem Zetasizer Nano w poniżej podanych warunkach pomiaru: a) $I = 10^{-3}$ M, pH = 6,4 b) $I = 10^{-2}$ M, pH = 6,1	a) 4,1 · 10 ⁻⁴ b) 3,0 · 10 ⁻⁴
gęstość ładunku σ [e] nm ⁻² , określona w poniżej podanych warunkach pomiaru: a) $I = 10^{-3}$ M, pH = 6,4 b) $I = 10^{-2}$ M, pH = 6,1	a) 0,090 b) 0,066
potencjał Zeta (ζ), mv, określony w poniżej podanych warunkach pomiaru: a) $I = 10^{-3}$ M, pH = 6,4 b) $I = 10^{-2}$ M, pH = 6,1	a) 86,0 b) 66,0

Ze wzrostem wartości siły jonowej, powodującej efektywniejsze ekranowanie sił elektrostatycznych, kształt cząsteczki

staje się bardziej zwarty i może być z dobrym przybliżeniem opisany kształtem półkola. Wyniki te pozwalają stwierdzić, że przez odpowiedni dobór parametrów fizykochemicznych, można łatwo regulować kształt cząsteczki polielektrolitu, co umożliwia z kolei oddziaływanie na tworzenie powłok stabilizujących (multiwarstw) o kontrolowanej architekturze.

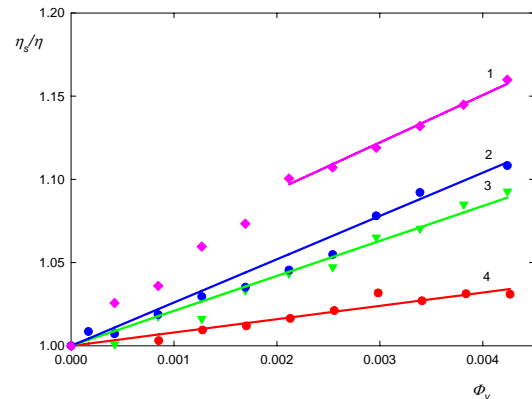
Powyższe przewidywania teoretyczne zostały potwierdzone pomiarami lepkości dynamicznej suspensji PSS, przedstawionymi na rysunku 2.



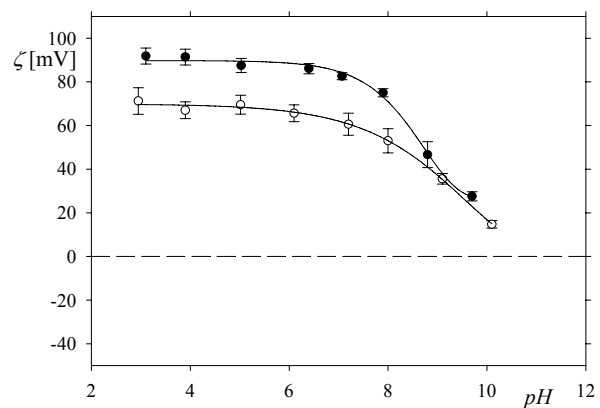
Rys. 1. Konformacje cząsteczek PSS w roztworach wodnych, wyznaczone przy pomocy dynamiki molekularnej, jako funkcja siły jonowej I : a) $I = 10^{-3}$ M, b) $I = 10^{-2}$ M, c) $I = 10^{-1}$ M

Jak można zauważyć (rys. 2), nachylenie prostej, określającej zależność względnej lepkości dynamicznej od ułamka objętościowego Φ_v jest znacznie większe niż 2.5 (czyli wartości charakterystycznej dla cząstek kulistych, szczególnie dla niskich sił jonowych), co świadczy o znacznym wydłużeniu cząsteczki.

Odmienną strukturę i konformację wykazuje polielektrolit PEI, ze względu na rozgałęzienie łańcuchów polimeru tworzącego jego cząsteczkę. Dlatego cząsteczki tego polielektrolitu przyjmują formę kulistą, charakteryzowaną promieniem hydrodynamicznym 6,9 nm (tabela 2). Ponadto, ze względu na dużą ilość amfoterycznych grup iminowych, cząsteczki PEI wykazują wysoki dodatni ładunek powierzchniowy dla zakresu pH > 10, jak pokazano na rysunku 3.



Rys. 2. Zależność względnej lepkości dynamicznej η_d/η_s roztworów polielektrolitu PSS, od ułamka objętościowego Φ_v , $T=293$ K, $\text{pH}=6.5$; (1) $I = 10^{-3}$ M, (2) $I = 5 \times 10^{-3}$ M, (3) $I = 10^{-2}$ M, (4) $I = 0.1$ M



Rys. 3. Zależność potencjału Zeta (ζ_p) polielektrolitu PEI, od wartości pH. Punkty pełne oznaczają dane doświadczalne uzyskane dla $I = 10^{-3}$ M, a punkty puste dla $I = 10^{-2}$ M

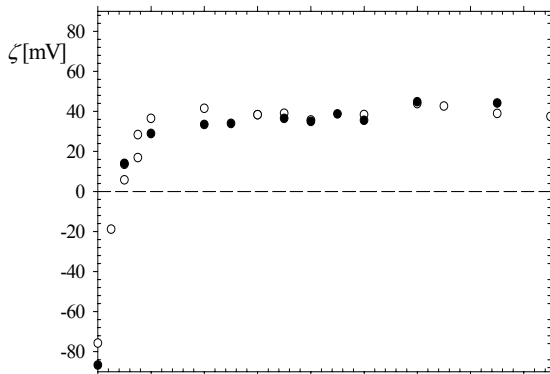
Z tego względu, cząsteczki PEI mogą się w efektywny sposób adsorbować na powierzchniach o ujemnym ładunku powierzchniowym.

3. Monowarstwy polielektrolitów

Przykładowe pomiary tworzenia monowarstwy polielektrolitu PEI na powierzchni miki przedstawione są na rysunku 1, jako zależność potencjału Zeta (ζ) powierzchni miki, od wartości stężenia objętościowego polielektrolitu PEI, wyrażonego w ppm. Czas adsorpcji wynosił 20 minut, $\text{pH} = 6$, $T = 293$ K.

Jak można zauważyć, już dla małych stężeń polielektrolitu PEI (od około 0.4 ppm), potencjał Zeta (ζ) powierzchni miki pokrytej polielektrolitem PEI, przyjmuje wartości dodatnie (ok. +40 mV), co świadczy o silnej adsorpcji cząsteczek tego polielektrolitu.

Wyniki te wskazują, że cząsteczki polielektrolitu *PEI* adsorbują się silnie na ujemnie naładowanych powierzchniach, takich, jak np. powierzchnia pyłu odpadowego, co prawdopodobnie umożliwi efektywną modyfikację struktury jego suspensji.



Rys. 4. Zależność potencjału Zeta miki pokrytej warstewką *PEI* ζ od stężenia *PEI* we wnętrzu c_{PEI} , wyrażonego w ppm. in ppm (osadzanie prowadzono przez 20 minut, w warunkach dyfuzyjnych), (●) $I=10^{-3}$ M, (○) $I=10^{-2}$ M, pH = 6.1- 6.4.

Ilościowo efekt ten określano przez pomiary potencjału zeta rozdrobionego, odpadowego pyłu formierskiego. Rozdrabnianie spowodowało znaczący wzrost frakcji cząstek o rozmiarze poniżej 10 μ m, co w konsekwencji umożliwiło pomiar potencjału Zeta. Jednak, jak wykazały pomiary, proces rozdrabniania nie był całkowicie powtarzalny, gdyż wartość zmierzonego potencjału Zeta cząstek odpadowego pyłu, charakteryzowała się pewnym rozrzutem, w zależności od czasu rozdrabniania.

W celu wyznaczenia zależności potencjału zeta (ζ) od pH, odpadowe pyły formierskie dyspergowano w wodnym roztworze polielektrolitu (*PEI* lub *PSS*) o stężeniu 20 ppm. Czas adsorpcji wynosił 20 minut. Nadmiar polielektrolitu usuwano metodą wirowania próbki, natomiast pH roztworów regulowano w zakresie 3-10 dodatkiem NaOH i HCl. Do pomiarów zeta, próbkę badanego pyłu odpadowego, modyfikowanego przez adsorpcję *PEI*, rozcieńczano do odpowiedniej wartości (zazwyczaj 0,1-0,5 %). Stwierdzono, że dodatek polielektrolitu *PEI* powodował znaczący wzrost potencjału Zeta cząstek pyłu, co świadczy o efektywnej adsorpcji tego polielektrolitu, zgodnie z przewidywaniami.

Podobną modyfikację formierskich pyłów odpadowych przeprowadzono z zastosowaniem polielektrolitu *PSS*. Stwierdzono, że w tym przypadku, wartość zmian ich potencjału Zeta była nieznaczna, w granicach błędów doświadczalnych.

4. Wnioski

Duża efektywność adsorpcji polielektrolitu *PEI* na powierzchni o ujemnym ładunku powierzchniowym, umożliwia

modyfikację odpadowego pyłu formierskiego. Efektem tej modyfikacji jest wzrost wartości jego potencjału Zeta. Równocześnie, badania potencjału Zeta bentonitu, stosowanego jako lepiszcze masy formierskiej, wykazały, że jego wartość zmienia się w zakresie od około -35 mV do około -55 mV, dla wartości pH odpowiednio od 4,0 do 10,0. Można zatem domniemywać, że masa formierska z lepiszczem bentonitowym i dodatkiem odpadowego pyłu formierskiego, modyfikowanego polielektrolitem *PEI*, będzie charakteryzować się korzystniejszymi właściwościami mechanicznymi, w porównaniu do właściwości mechanicznych masy formierskiej z odpadowym pyłem formierskim nie modyfikowanym.

Podziękowania

Badania zostały przeprowadzone w ramach projektu badawczego własnego N N507 207633 „Określenie mechanizmów fizykochemicznych efektywnej aktywacji suspensji nanocząstek w nowoczesnych procesach odlewniczych”, finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Autor artykułu pragnie podziękować prof. dr hab. Zbigniewowi Adamczykowi z Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie, za współpracę w realizacji przedstawionych badań.

Bibliografia

- [1] F.J. Beltram, M. Gonzales, J.F. Gonzales, Industrial Wastewater Advanced Oxidation. Part I. UV Raduaition in Presence and Absence of Hydrogen Peroxide, Water Research, 1997, vol. 31, no 10, pp. 2405-2428.
- [2] V.S. LaFay, S.L. Neltner, T.C. Dempsey, D.N. Taulbee, R. Wellbrock, C. Ashburn, Carbonaceous Additives and Emission of Benzene During Metalcasting Process, AFS Transactions, 1998, vol. 106, pp. 293-299.
- [3] F.S. Cannon, R.C. Voight, J.C. Furness, Non-Incineration Treatment to Reduce Benzene and VOC Emissions from Greensand System, Final Report U.S. Department of Energy, 2002, DE-FC 0799 ID13719.
- [4] S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodrigues, Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation, Water Research, 2002, vol. 36, pp. 1034-1042.
- [5] C.R. Głowacki, G.R. Crandell, F.S. Cannon, J.K. Clobes, R.C. Voight, J.C. Furness, B.AQ. McComb, S.M. Knight, Emission Studium At a Test Foundry using an Advanced Oxidation-Clear Water System, AFS Transactions, 2003, vol. 111, pp. 579-598.
- [6] E. Westhof, L. Meiser, J. Schadlich-Stubenrauck, Sand Regenerierung und Staubinertisierung mit Hilfe uberkritischer Fluide, Giesserei, 1998, no. 5, pp. 35-40.
- [7] Y. Wang, F.S. Cannon, D. Neill, K. Crawford, R.C. Voight, Effects of Advanced Oxidation Treatment on Green Sand Proprieties and Emissions, AFS Transactions, 2004, vol. 112, pp. 635-648.
- [8] D. Hrazdira, K. Rusin, M. Ciganek, Oxidačni procesy v bentonitovych smésich, 2004, Česká Slévárenská Společnost, s. 131-142.

Waste-moulding dusts modified with polyelectrolytes

Abstract

In the article described problems of the influence of advanced oxidizing process, the supersonic tooling of waste - moulding dusts and their modification with polyelectrolytes, on the technological proprieties of the moulding sands prepared with their participation. Physicochemical characterization of the used polyelectrolytes *PSS* (poli 4-styreno sodium sulfonate) and *PEI* (poli etyleno imine), in the aspect of their modificatory influences on the waste - moulding dust, was described. Defined the influence of adsorption proprieties of the polyelectrolyte *PEI* on the surface of small parts of the waste - dust, on technological proprieties of the sandmix. Ascertained the profitable influence of this electrolyte on mechanical proprieties of the moulding sands, that is to say the increase in value of the compression strength (about 10%) and tensile strenght (about 13%), comparatively to analogous proprieties of the moulding sands prepared with the participation of the not modified waste- dust.