



Marta BOŻYM¹

Alternatywne kierunki wykorzystania odpadów odlewniczych ze szczególnym uwzględnieniem energetycznego zagospodarowania

Streszczenie: W artykule przedstawiono kierunki zagospodarowania odpadów odlewniczych, przede wszystkim zużytych piasków formierskich (SFS – *Spent Foundry Sands*) oraz pyłu po regeneracji mas odlewniczych. Ważnym aspektem ochrony środowiska w produkcji odlewniczej jest ograniczenie ilości wytwarzanych odpadów. Można to osiągnąć poprzez regenerację SFS. Dzięki temu powtórnie wykorzystuje się odpady, co zmniejsza koszty zakupu surowców i opłaty środowiskowe związane z ich składowaniem. Zużyte piaski formierskie, które nie nadają się do powtórnego wykorzystania w odlewniach, mogą być stosowane w innych dziedzinach przemysłu. SFS stosuje się najczęściej w drogownictwie i budownictwie oraz jako materiał inertywny do wypełniania nieczynnych kopalni (Smoluchowska i Żgut 2005; Bany-Kowalska 2006). Ciekawym rozwiązaniem jest stosowanie SFS w ogrodnictwie i rolnictwie. W artykule przedstawiono zalety i wady takiego wykorzystania. Stwierdzono, że zużyte piaski formierskie mogą być przydatne do produkcji mieszanek glebowych dla wielu zastosowań rolniczych i ogrodniczych. Ze względu na możliwość zanieczyszczenia środowiska metalami ciężkimi i związkami organicznymi takie stosowanie zaleca się dla tak zwanych *green sands*, czyli SFS ze spoiwami mineralnymi. Poza tym omówiono – proponowane przez niektórych badaczy – nowatorskie rozwiązanie energetycznego wykorzystania pyłów po regeneracji SFS ze spoiwami organicznymi. Okazuje się, że pyły z regeneracji zużytych piasków formierskich ze spoiwami organicznymi, ze względu na wysoki udział substancji organicznych, decydujących o ich wartości opałowej oraz krzemionki, mogą być wykorzystane jako paliwo alternatywne i surowiec w piecach cementowych.

Słowa kluczowe: odpady odlewnicze, zużyte piaski formierskie, pyły poregeneracyjne, energetyczne wykorzystanie, agrotechniczne wykorzystanie

¹ Politechnika Opolska, Opole; e-mail: m.bozym@po.opole.pl

Alternative directions for the use of foundry waste, especially for energy management

Abstract: The article presents the directions of foundry waste management, mainly used for spent foundry sands (SFS) and dust after the reclamation of this waste. An important aspect of environmental protection in foundry production is the reduction of the amount of generated waste as a result of SFS regeneration. The advantage is the reuse of waste, which reduces the costs of raw materials purchase and environmental fees for landfilling. Non-recycled spent foundry sands can be used in other industries. SFS is most often used in road and construction industries as well as inert material in closed mines (Smoluchowska and Zgut 2005; Bany-Kowalska 2006). An interesting direction of using SFS is its application in gardening and agriculture. The article presents the advantages and disadvantages of such use. It was found that spent foundry sands can be useful for the production of soil mixtures for many agricultural and horticultural applications. Due to the possibility of environmental pollution with heavy metals and organic compounds, such an application is recommended for the so-called *green sands*, i.e. SFS with mineral binders. In addition, an innovative solution for the energy use of dusts after spent foundry sands reclamation with organic binders has been discussed and proposed by some researchers. It was shown that dust from reclaimed SFS with organic binders can be used as an alternative fuel and raw material in cement kilns, due to the high percentage of organic substances which determine their calorific value and silica.

Keywords: foundry waste, spent foundry sands, after reclamation dusts, energy use

Wprowadzenie

Rodzaj procesu technologicznego stosowanego w odlewni decyduje o rodzaju i składzie wytwarzanych odpadów. Zgodnie z klasyfikacją odpadów, odpady z odlewnictwa zaliczane są do grupy odpadów z procesów termicznych (kod 10), podgrupy odpadów z odlewnictwa żelaza (kod 10 09). Największą masę odpadów (nawet 90%) stanowią piaski formierskie i rdzeniowe (kod 10 09 05–08), tak zwane SFS (*Spent Foundry Sands*). Odpady te można poddawać regeneracji i wykorzystywać powtórnie w odlewniach. Dzięki temu zmniejsza się zużycie świeżego surowca. Niewykorzystane SFS mogą być stosowane w innych dziedzinach przemysłu. Zapotrzebowanie na ten materiał jest na tyle duże, że opłacalne jest odzyskiwanie odpadów zgromadzonych na hałdach (Bożym 2018). Odpady te z powodzeniem stosowane są w budownictwie i drogownictwie, jako kruszywa drogowe czy składnik asfaltu. Ciekawe zastosowanie proponują Amerykanie, którzy stosują SFS do produkcji sztucznych podłoży w ogrodnictwie, jako materiał zastępujący glebę. Szacuje się, że w USA powstaje rocznie około 10 milionów ton SFS, z czego 144 tys. ton wykorzystuje się w drogownictwie (poza produkcją asfaltu), a ponad 220 tys. ton przeznaczane jest na cele pozaprzemysłowe (ogrodnictwo, rolnictwo) (Raport EPA 2014). Kierunki zagospodarowania SFS zostały przedstawione w dalszej części artykułu. Skupiono się głównie na dwóch aspektach. Pierwsze rozwiązanie to stosowanie SFS w ogrodnictwie i rolnictwie. Drugi kierunek to wykorzystanie energetyczne pyłów po regeneracji SFS zawierających spoiwa organiczne. Wyniki tych nowatorskich badań zostały opublikowane przez kilku autorów (Holtzer i in. 2006; Żymankowska-Kumon i Miś 2014; Dańko i in 2013, 2015).

1. Kierunki zagospodarowania SFS

W celu oceny kierunków zagospodarowania zużytych mas formierskich należy uwzględnić ich ilość, uziarnienie i rodzaj piasku, udział i skład spoiwa oraz toksyczność, czyli zawartość zanieczyszczeń oraz ich wymywalność. Ważne jest też, aby SFS były wolne od wtrąceń metalicznych. Najważniejsze kierunki zagospodarowania SFS na świecie przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Kierunki zagospodarowania SFS na świecie

TABLE 1. The SFS utilization directions in the world

Zasięg	Kierunek stosowania	Uwagi	Źródło
USA, Europa	powtórne wykorzystanie w odlewni	zwykle po regeneracji	BAT 2007
USA	powtórne wykorzystanie w innych dziedzinach przemysłowych	badanie wymywalności metodą TCLP	Bany-Kowalska (2006); BAT (2007)
USA	w budownictwie	SFS po regeneracji, jako odpad obojętny, bez konieczności uzyskania zezwoleń	Ji i in. 2001
USA, Europa	do produkcji zapraw betonowych, cementu portlandzkiego, budowy dróg pod warstwy i siedziska oraz składnik pospółki hydraulicznej, w produkcji asfaltu, wzmocnienia nasypów i wypełniania nieczynnych kopalni	konieczność wykonania analizy wymywalności zanieczyszczeń	Smoluchowska i Zgut (2005); Bany-Kowalska (2006)
USA	do produkcji betonu o niskiej wytrzymałości, betonu bitumicznego, produkcji materiałów ceramicznych	istotne są parametry mechaniczne SFS i wymywalność zanieczyszczeń	Smoluchowska i Zgut (2005); Bany-Kowalska (2006)
USA, Argentyna, Brazylia, RPA	rolnictwo i ogrodnictwo	preferowane dla SFS zawierających spoiwa mineralne, w tym tzw. <i>green sands</i>	Dungan i in. (2006, 2009a i b); Dungan i Dees (2009); Dayton i in. (2010), Raport EPA (2014)
Europa	ogrodnictwo	zastosowanie teoretyczne	BAT (2007)

Źródło: opracowanie własne.

W Stanach Zjednoczonych duży nacisk kładzie się na powtórne wykorzystanie SFS w przemyśle (Bany-Kowalska 2006). Tam też wymaga się, aby przed ponownym wykorzystaniem masy formierskie po regeneracji były poddane badaniom na wymywalność zanieczyszczeń. Do tego celu zaleca się test TCLP (US EPA SW-846 metoda 1311), dzięki któremu ocenia się toksyczność, wpływ na wody gruntowe oraz klasyfikuje odpady (Ji i in. 2001). Większość stanów USA zezwala na wykorzystanie regenerowanych piasków formierskich

w budownictwie, bez konieczności uzyskania specjalnych zezwoleń. W Europie i USA odpady te stosuje się najczęściej do produkcji zapraw betonowych, budowy dróg jako materiał kształtujący warstwy i siedziska oraz składnik pospółki hydraulicznej, w produkcji asfaltu, produkcji cementu portlandzkiego, wzmacniania nasypów i wypełniania nieczynnych kopalni. Poza tym w USA stosuje się je do produkcji betonu o niskiej wytrzymałości, betonu bitumicznego, produkcji materiałów ceramicznych oraz w ogrodnictwie (Smoluchowska i Zgut 2005; Bany-Kowalska 2006). To ostatnie zastosowanie może wydawać się kontrowersyjne. Zgodnie z zapisami dokumentu referencyjnego na temat najlepszych dostępnych technik dla odlewnictwa (BAT 2007), opisuje się wykorzystanie niektórych odpadów odlewniczych przy produkcji sztucznych warstw uprawnych, jako wypełniacz przy produkcji nawozu lub jako modyfikator gleby. Jednak wykorzystanie SFS w rolnictwie czy ogrodnictwie jest w Europie kierunkiem teoretycznym. Natomiast w krajach takich jak Argentyna, Brazylia, Republika Południowej Afryki i Stany Zjednoczone prowadzi się działania zmierzające do rozpowszechnienia stosowania tych odpadów w rolnictwie i ogrodnictwie (Lindsay i Logan 2005; Dungan i in. 2006, 2009a i b; Raport EPA 2014). Tego typu zastosowanie jest uzasadniane ze względu na podobną do gleb strukturę i skład granulometryczny SFS (Dayton i in. 2010). Efekty wykorzystania SFS jako zamiennika gleb według różnych autorów przedstawiono w tabeli 2. Udowodniono, że dodanie zużytych piasków formierskich do gleb ciężkich poprawia ich właściwości fizyczne, zwłaszcza przepuszczalność (Lindsay i Logan 2005). Możliwość stosowania SFS w rolnictwie powinno być poparte badaniami, które potwierdzą ich przydatność do tego celu oraz ocenią wpływ na środowisko.

Zagrożeniem dla środowiska ze strony zużytych piasków formierskich mogą być metale ciężkie i związki organiczne, pochodzące ze spoiw i utwardzaczy. W literaturze naukowej, zwłaszcza amerykańskiej, opisane jest wiele zastosowań SFS do celów geotechnicznych i przyrodniczych. Badania nad toksycznością SFS i możliwościami ich wykorzystania jako zamienników gleb prowadzi Dungan z amerykańskiego laboratorium gleboznawczego (Dungan i in. 2006, 2009a i b; Dungan i Dees 2009; Dayton i in. 2010). W opublikowanych badaniach oceniał między innymi zawartość ogólną i wymywalność zanieczyszczeń z SFS pochodzących z amerykańskich odlewni żelaza i stali. W publikacji Dungan i Dees (2009) zbadano wymywalność metali ciężkich z SFS zaliczanych do tzw. *green sands*, czyli piasków z bentonitem. Wyniki porównano z próbkami gleb, które traktowane były jako tło geologiczne. Autorzy stwierdzili, że zawartość metali ciężkich w SFS była niższa niż w glebach. Odpady charakteryzowały się niskim potencjałem ługowania metali w określonych warunkach testowych (test ASTM, SPLP, TCLP). Ostatecznie autorzy stwierdzili, że SFS charakteryzują się niską wymywalnością metali, dzięki czemu nie stwarzają większego zagrożenia dla środowiska (tab. 2).

W innej publikacji Dungan i in. (2009b) zbadali zawartość chlorowanych węglowodorów aromatycznych. Autorzy stwierdzili niewielki udział badanych związków w zużytych piaskach formierskich. Zawartość PCDD/F i PCB w odpadach była bardzo niska i znajdowała się na poziomie gleb naturalnych. Badano także wpływ dodatku SFS na mikroorganizmy glebowe i rośliny. Dungan i in. (2006) sugerują, że mikroorganizmy wykorzystują spoiwa organiczne z SFS jako źródło węgla. Autorzy stwierdzili jednak, że obecność substancji szkodliwych w tych spoiwach, takich jak fenol, formaldehyd i alkohol furfurylowy

może uniemożliwić ich wykorzystanie w rolnictwie. Potwierdzają to wcześniejsze badania Bastian i Alleman (1998), którzy sugerowali możliwość niekorzystnego wpływu SFS na rozwój bakterii glebowych z powodu zawartości substancji toksycznych.

W publikacji Zhang i in. (2014) autorzy określili duże różnice w ekotoksyczności SFS dla drobnoustrojów glebowych, w zależności od stopnia zanieczyszczenia metalami i związkami organicznymi. Nie potwierdzają tego efektu badania Dungan i in. (2009b). Autorzy nie stwierdzili znaczących różnic w różnorodności mikroorganizmów w podłożach gleby z SFS. Oznaczyli jednak nieco wyższą aktywność mikrobiologiczną w podłożach bez dodatku odpadów, co tłumaczą mniejszą zasobnością SFS w składniki nawozowe. Dungan i Dees (2007) oraz Dayton i in. (2010) badali toksyczność i kumulację metali przez rośliny rosnące na podłożach zawierających SFS. W badaniach nie potwierdzono ich negatywnego wpływu na kiełkowanie roślin. Autorzy uznali, że większość badanych SFS nadaje się do produkcji sztucznych podłoży ogrodniczych, z uwagi na podobną strukturę do gleb. Stwierdzili także, że zawartość metali ciężkich i ich form mobilnych była niska, podobnie jak w glebach. W innych badaniach McCoy (1998) potwierdził przydatność SFS do produkcji mieszanek glebowych stosowanych pod murawy boisk sportowych oraz trawników przydomowych. Zwrócił uwagę na odpowiedni dobór mieszanki SFS, torfu i piasku, aby uzyskać podłoże o optymalnych parametrach fizycznych i żyzności. Badania Royle i in. (2000) wykazały, że dodatek SFS do materiału służącego do rekultywacji terenu składowiska odpadów może mieć negatywny wpływ na wysiewane rośliny, z uwagi na małą zasobność w składniki pokarmowe oraz obecność zanieczyszczeń. Jak podaje Lindsay i Logan (2005) nie prowadzono dotychczas długoterminowych badań nad stosowaniem piasków formierskich w rolnictwie oraz skutkami ekologicznymi takiego wykorzystania. Jednak w 2014 roku pojawił się bardzo obszerny raport amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska w (*Environmental Protection Agency* – EPA) oceniający stosowanie przyrodnicze SFS ([Raport EPA 2014](#)). Zgromadzono tam wyniki badań pochodzących z odlewni USA. Raport zawierał analizę wpływu SFS na środowisko oraz zdrowie ludzi. Badano trzy kierunki ich wykorzystania, jako:

- sztuczne podłoże ogrodnicze,
- mineralny składnik produkowanych gleb,
- podsypkę pod drogi.

Założono, że największe narażenie dla ludzi oraz negatywny wpływ na środowisko może mieć wykorzystanie SFS w warunkach polowych, po ich wymieszaniu z glebą w stosunku 1:1. Oceniano wykorzystanie SFS na polach przeznaczonych pod uprawę roślin, jako pastwiska oraz dla ogrodów przydomowych. Analizie poddano 43 rodzaje SFS pochodzące z 31 odlewni żelaza, 6 odlewni stali, 4 odlewni aluminium oraz 2 odlewni mosiądzu. Większość SFS, tj. 36 spośród 43 należało do grupy *green sands*, a pozostałe 7 zawierało spoiwa chemiczne. Zagrożenie dla środowiska oceniano na podstawie zawartości ogólnej i wymywalności zanieczyszczeń takich jak metale ciężkie i metaloidy, WWA, związki fenolowe, dibenzodioksyny i furany oraz dioksynopodobne PCB. Wykorzystano także modele matematyczne do określenia ryzyka narażenia pokarmowego i inhalacyjnego dla zwierząt i ludzi. Stwierdzono, że stężenia zanieczyszczeń organicznych, metali i metaloidów były bardzo niskie. Metale ciężkie związane były ze strukturą SFS podobnie jak w glebach. Założono, że z powodu obecności manganu i żelaza oraz neutralnego pH, po zmieszaniu z glebą

TABELA 2. Ocena SFS stosowanych jako zamiennik gleby w ocenie ekspertów
 TABLE 2. The impact of SFS used as a soil substitute in the opinion of experts

Autorzy	Szanse	Zagrożenia	Szczegóły badań
Lindsay i Logan (2005)	struktura i skład granulometryczny SFS jest zbliżony do gleb; ze względu na wysoki udział piasków kwarcowych, dodanie SFS do gleb ciężkich zwiększa drenaż i przepuszczalność	stosowanie SFS w rolnictwie wymaga przeprowadzenia badań na zawartość zanieczyszczeń oraz ciągłej kontroli w celu monitorowania ich wpływu na środowisko	Dokonano oceny ryzyka wykorzystania SFS do celów agrotechnicznych
Dungan i Dees (2009)	zawartość metali ciężkich w SFS jest niska i zbliżona do zawartości w glebach; SFS charakteryzowały się niskim potencjałem ługowania metali	zagróżeniem mogą być fenole, cyjanki i fluorki zawarte w SFS; do stosowania w rolnictwie nadają się jedynie SFS z odlewni żelaza, stali i aluminium, nie nadają się z odlewni metali kolorowych z uwagi na zanieczyszczenie metalami	Badano 43 rodzaje SFS pochodzące z odlewni żelaza i stali oraz aluminium, SFS w większości należały do <i>green sands</i>
Dungan i in. (2009b)	niska zawartość PCDD/F i PCB ze względu na niski udział chloru i TOC w SFS	SFS mogą zawierać inne zanieczyszczenia organiczne, takie jak WWA i BTEX, zwiększa SFS ze spoiwami organicznymi	Badano 10 rodzajów SFS z odlewni żelaza, stali i aluminium, w większości <i>green sands</i>
Dungan i in. (2006)	na aktywność DHA wpływały zanieczyszczenia organiczne i metale ciężkie w SFS. Wysoka aktywność DHA charakteryzowały się gleby z SFS ze spoiwami organicznymi	wysoki udział SFS (50%) w glebie na bazie <i>green sands</i> prowadzi do zbrzydzenia i wysokiej retencji wody	Monitorowano aktywność dehydrogenazy (DHA) w czasie 12 tygodni w glebie z dodatkiem 10, 30 i 50% SFS. SFS na bazie <i>green sands</i> i ze spoiwami organicznymi
Bastian i Alleman (1998)	SFS nie muszą negatywnie oddziaływać na wszystkie gatunki mikroorganizmów glebowych	zanieczyszczenia z SFS mogą hamować rozwój bakterii glebowych	Zbadano toksyczność 13 rodzajów SFS dla bakterii <i>Fibrio fisheri</i> , używając testów biologicznych Microtox™
Zhang i in. (2014)	większość metali w SFS nie przekracza zawartości w glebie; niska wymywalność metali (test TCLP); zawartość związków organicznych w SFS była zróżnicowana	aktywność DHA zależała bezpośrednio od udziału zanieczyszczeń w SFS (fenole, BTEX, WWA)	Zbadano 5 rodzajów SFS z odlewni żelaza, stali i aluminium z różnymi spoiwami. Zbadano zawartość zanieczyszczeń oraz aktywność DHA w mieszaninie z 10, 30, 50% SFS (8–12 tyg.)
Dungan i in. (2009b)	nie stwierdzono większych różnic w różnorodności mikroorganizmów w podłożach gleby z SFS	na aktywność DHA wpływa wartość nawozowa podłoża, SFS są ubogie w składniki nawozowe w porównaniu do gleb	Zbadano 5 SFS z odlewni żelaza, stali i aluminium na bazie <i>green sands</i> i spoiwa fenolowo-uretanowego, mieszanina SFS z glebą 30%, czas trwania 3 miesiące

TABELA 2. cd.

TABLE 2. cont.

Autorzy	Szanse	Zagrożenia	Szczegóły badań
Dungan i Dees (2007)	nie stwierdzono nadmiernego pobierania metali z SFS przez rośliny. Kumulacja metali zależy od gatunku rośliny, nie zaś od zawartości ogólnej metali w podłożu	całkowita zawartość metali w podłożach nie jest wiarygodnym wskaźnikiem ich biodostępności. Trudno jest przewidzieć wielkość kumulacji metali z SFS przez rośliny, ze względu na zmienny skład i właściwości SFS	wybrano 6 rodzajów SFS z odlewni żelaza i aluminium na bazie <i>green sands</i> i spoiwa fenolowo-uretanowego, przeprowadzono eksperyment wazonowy, badano wzrost szpinaku, rzodkiewki i żytcicy
Dayton i in. (2010)	dzięki niskiemu udziałowi mobilnych form metali ciężkich nie doszło do kumulacji metali w roślinach. Nie stwierdzono negatywnego wpływu SFS na ich kiełkowanie. Stwierdzono, że struktura SFS była podobna do gleb	trudno jest przewidzieć wielkość kumulacji metali z SFS w roślinach bazując jedynie na zawartości ogólnej i udziale form mobilnych metali	zbadano 39 SFS z odlewni żelaza, stali i aluminium. Oceniono wpływ 50% dodatku SFS do gleb na wzrost sałaty w badaniach wazonowych
McCoy (1998)	SFS jako dodatek do sztucznych podłoży glebowych wpływa na zwiększenie ich porowatości i przepuszczalności	SFS są ubogie w składniki pokarmowe i substancję organiczną, które należy uzupełnić przed ich zastosowaniem jako sztuczne podłoża glebowe	w badaniach laboratoryjnych i doświadczalnych ustalano optymalny skład podłoży dla traw, służących do obsewiania trawników na bazie SFS, torfu i piasku
Royle i in. (2000)	należy ustalić optymalne proporcje zawartości SFS w mieszankach podłoży stosowanych do rekultywacji	dodanie SFS i gipsu do gleby negatywnie wpłynęło na wzrost roślin i zwiększyło zagrożenia dla środowiska w wyniku wymywania zanieczyszczeń.	zbadano możliwość rekultywacji biologicznej składowisk odpadów z wykorzystaniem materiałów odpadowych
Raport EPA (2014)	stężenia zanieczyszczeń organicznych, metali i metaloidów w SFS były bardzo niskie. Metale ciężkie związane były ze strukturą SFS podobnie jak w glebach. Udowodniono także niewielkie zagrożenie dla zdrowia ludzi oraz środowiska wykorzystaniem SFS w ogrodnictwie i rolnictwie	do celów rolniczych nie należy wykorzystywać SFS pochodzących z odlewni metali kolorowych ze względu na wysoki udział metali ciężkich. Preferowane są w tym wypadku SFS na bazie <i>green sands</i>	oceniało wpływ SFS na zdrowie ludzi i zagrożenie dla środowiska w wyniku ich stosowania w ogrodnictwie i budowie dróg. Zbadano SFS z 43 odlewni USA

Źródło: opracowanie własne.

SFS powinny zmniejszyć mobilność, biodostępność i toksyczność metali ciężkich, zarówno tych pochodzących z SFS, jak i z gleby. Stwierdzono, że istnieje niewielkie zagrożenie uwalnianiem metali z SFS do gleby, gdyż metale są mobilne w glebie jedynie przy niskim pH. Uniemożliwią to też obecnie stosowane praktyki rolnicze, które zapobiegają zakwaszeniu gleb. Na podstawie wyników prognozowania matematycznego stwierdzono, że wymywanie zanieczyszczeń z SFS do wód gruntowych jest mało prawdopodobne. Udowodniono także niewielkie zagrożenie dla ludzi zatruciem metalami ciężkimi w wyniku przypadkowego poknięcia SFS podczas prac polowych. Jednakże zwrócono uwagę na taką możliwość spowodowaną spożyciem warzyw korzeniowych, uprawianych na takich podłożach. Nie stwierdzono także większego zagrożenia dla ludzi przez wdychanie pyłu.

Na podstawie zaprezentowanych w raporcie wyników stwierdzono ostatecznie, że istnieje małe prawdopodobieństwo negatywnego wpływu na zdrowie ludzi i środowisko ze strony SFS. Potwierdzono, że odpady te mogą być stosowane jako podsypka drogowa, podłoże bezglebowe w ogrodnictwie lub składnik sztucznej gleby. Poza tym stwierdzono, że zużyte piaski odlewnicze mogą być przydatne w tworzeniu żyznych mieszanek glebowych dla wielu zastosowań rolniczych w warstwie ornej, tj. na poziomie 20 cm. W raporcie zwrócono uwagę, że sztuczne podłoża ogrodnicze bazujące na SFS powinny zawierać inne dodatki w postaci próchnicy czy kompostu. Ma to na celu zwiększenie żyzności mieszanki i uniemożliwienie zestalania się SFS (Raport EPA 2014).

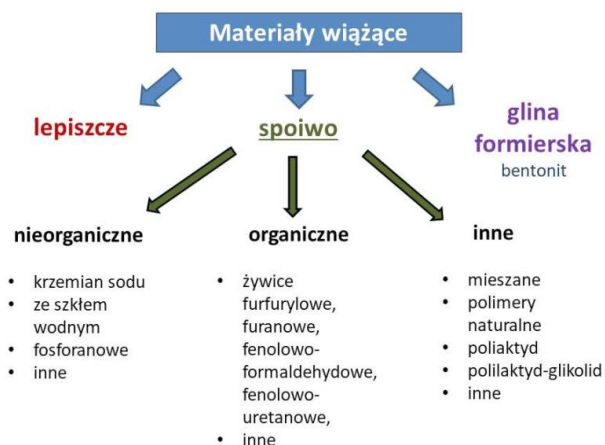
W literaturze opisano także inne, alternatywne metody wykorzystania SFS, zwłaszcza *green sands*. Oliveira i in. (2011) zbadali możliwość wykorzystania przekształconych termicznie odpadów odlewniczych o wysokim udziale żelaza, jako wysoko reaktywnego materiału stosowanego do oczyszczania ścieków. Udowodnili ich przydatność w reakcji Fentona do zmniejszenia udziału substancji organicznych oraz do redukcji Cr(VI) do Cr(III) w ściekach. Autorzy stwierdzili, że zawarty w odpadzie reszkowy węgiel może być adsorbentem zanieczyszczeń organicznych, natomiast bentonit jest dobrym sorbentem metali. Lee i in. (2004a) potwierdzili przydatność SFS jako sorbentów dla chlorowanych związków organicznych (TCE – trichloroetylen) w roztworach wodnych. Ci sami autorzy w innych badaniach udowodnili dużą reaktywność i właściwości sorpcyjne SFS dla metali ciężkich (Lee i in. 2004b). Tłumaczą to udziałem nieorganicznego spoiwa i węgla organicznego jako dobrych sorbentów oraz zawartości żelaza, będącego dobrym katalizatorem reakcji strącania metali. Wszyscy cytowani autorzy uznali, że SFS można wykorzystać jako reaktywne medium w przepuszczalnych barierach reaktywnych (PRB – *Permeable Reactive Barriers*). Do alternatywnych metod wykorzystania SFS należy też ich stosowanie jako materiał ścierny czy topnik podczas zeszkliwania odpadów niebezpiecznych (BAT 2007).

2. Energetyczne wykorzystanie odpadów odlewniczych

Energetyczne wykorzystanie odpadów odlewniczych dotyczy pozostałości po spoiwach organicznych, charakteryzujących się odpowiednio wysoką wartością opałową. Spoiwa organiczne bazujące na żywicach syntetycznych zaczęto wykorzystywać ze względów technologicznych. Ich zaletą jest uzyskiwanie dużej dokładności wymiarowej odlewów oraz

odporność na wilgoć, co przedłuża żywotność form i rdzeni (Holtzer 2013). Rodzaje materiałów wiążących przedstawia rysunek 1. Spoiwa organiczne bazują głównie na żywicach furfurylowych, furanowych, fenolowo-formaldehydowych, fenolowo-uretanowych i innych (Holtzer 2003). Materiały te mogą negatywnie oddziaływać na środowisko i zdrowie ludzi. Pracownicy odlewni narażeni są na szkodliwe działanie lotnych rozpuszczalników dodawanych do spoiw oraz wydzielanie toksycznych związków podczas zalewania form ciekłym metalem. Problemy środowiskowe wykorzystywania mas ze spoiwami organicznymi wiążą się ze zwiększoną emisją zanieczyszczeń do atmosfery oraz wymywalnością szkodliwych związków podczas składowania. Dlatego obecnie poszukuje się zamienników organicznych mas formierskich. Alternatywą są polimery naturalne takie jak celuloza, skrobia, chityna, lignina, proteiny, które oprócz pożądanych właściwości jako lepiszcze, są rozpuszczalne w wodzie i ulegają biodegradacji. Poza naturalnymi spoiwami organicznymi stosuje się także polimery pochodzące ze źródeł odnawialnych takie jak poliaktyd (PLA) otrzymywany z kwasu mlekowego czy polilaktyd-glikolid (PLGA) stosowany także w medycynie do regeneracji tkanek (Holtzer 2003, 2011; Grabowska i Holtzer 2008). Jednak nie zawsze możliwe jest zastąpienie syntetycznych spoiw organicznych ich nieszkodliwymi odpowiednikami. W celu rozpuszczenia tych spoiw stosuje się zwykle aromatyczne rozpuszczalniki organiczne, których szkodliwość została udowodniona naukowo.

Okazuje się, że rozpuszczalnikami spoiw organicznych mogą być także nieszkodliwe estry pochodzenia roślinnego, np. ester oleju rzepakowego, estry metylowe kwasów tłuszczowych lub inne estry jak ester kwasu krzemowego (proces *cold-box*) (Holtzer 2011). Niezależnie od stosowanych spoiw organicznych i ich rozpuszczalników, w zużytych masach formierskich znajdują się znaczne ilości materii organicznej, posiadającej odpowiednią do ich składu wartość opałową. Dlatego ważne jest, by oddzielić spoiwo od SFS. Do tego celu stosuje się regenerację, która ma duże znaczenie środowiskowe i gospodarcze. Dzięki jej stosowaniu zmniejsza się ilość odpadów, ograniczając koszty składowania i transportu.

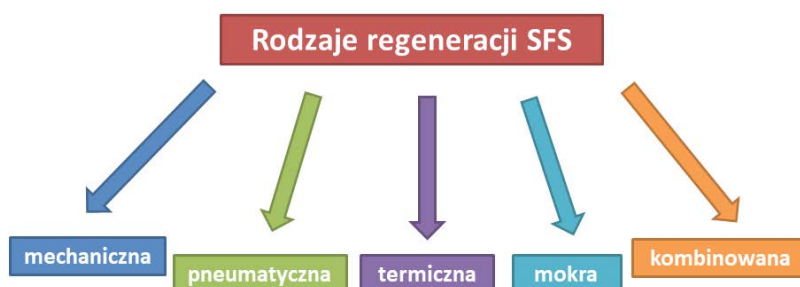


Rys. 1. Rodzaje spoiw formierskich. Opracowanie własne na podstawie Holtzer (2002, 2003, 2011, 2013)

Fig. 1. Types of molding binders

Okazuje się, że regenerowanych piasków formierskich nie powinno się wykorzystywać „w nieskończoność” do produkcji odlewów. W badaniach Dańko i in (2013) wykazano, że wielokrotne stosowanie regenerowanego piasku formierskiego w produkcji odlewów zmniejsza jakość odlewów i zwiększa wielkość emisji gazów podczas odlewania.

Wybór metody regeneracji zależy od rodzaju piasku, materiału wiążącego i wymagań stawianych odzyskanej osnowie. Najczęściej stosuje się regenerację mechaniczną, pneumatyczną, moką, termiczną lub kombinowaną (rys. 2).



Rys. 2. Rodzaje regeneracji SFS

Fig. 2. Types of SFS reclamation

Regeneracja termiczna wykorzystywana jest zwykle do SFS zawierających spoiwa organiczne. Odbywa się to w piecach szybowych, rurowych lub fluidyzacyjnych (Łucarz 2013). Ten rodzaj regeneracji jest kosztowny i wymaga zastosowania dodatkowego źródła ciepła, zwykle gazu ziemnego. Tańszym rozwiązaniem jest stosowanie regeneracji mechanicznej. Wówczas powstaje pył poregeneracyjny zawierający znaczne ilości spoiwa. Szacuje się, że ilość takiego pyłu może wahać się od 5 do 50% masy poddawanej regeneracji. W przypadku regeneracji SFS zawierających spoiwa organiczne, pyły mogą zawierać także znaczne ilości związków szkodliwych. Dlatego ich składowanie może być problematyczne dla odlewni. Inaczej jest w przypadku pozostałych pyłów odlewniczych, np. z procesu wytopu metalu, wybijania odlewów czy ich oczyszczania. Takie pyły zwykle stosowane są ponownie w przemyśle ciężkim, ze względu na wysoki udział metalu. Natomiast dla pyłów po regeneracji mas preferowane są dwa kierunki ich zagospodarowania: 1) w budownictwie dla pyłów z regeneracji SFS ze spoiwami nieorganicznymi, z uwagi na zawartość krzemionki lub 2) jako paliwo dla pyłów z regeneracji SFS ze spoiwami organicznymi (Holtzer i in. 2006). Najważniejszym parametrem decydującym o wykorzystaniu pyłów do celów energetycznych jest ich wartość opałowa, na którą wpływa zawartość substancji organicznej, wyrażonej jako strata prażenia. W badaniach Holtzera i in. (2006) w pył poregeneracyjny SFS z żywicą furanową oznaczono stratę prażenia na poziomie 33%, a wartość opałową na około 10 MJ/kg. Autorzy przeprowadzili badania efektywności spalania mieszanki węgla kamiennego i pyłu regeneracyjnego w proporcji 80/20 (m/m) w kotle c.o. o mocy 25 kW. Wartość opałowa badanego paliwa wynosiła 23,7 MJ/kg. Autorzy podają, że pył zawierał

wyższy udział siarki (SO_3 1,27% wag.), pochodzącej z utwardzacza (kwasu paratoluenosulfonowego) niż węgiel (SO_3 0,87% wag.). Przyczyniło się to do zwiększonej emisji SO_2 . Oba materiały charakteryzowały się zbliżonym udziałem chloru (0,011–0,015% wag.) i alkaliów (K_2O 0,61–0,89%; Na_2O 0,23–0,33% wag.). Dodatek pyłu poregeneracyjnego spowodował wzrost masy odpadów paleniskowych i emisji pyłu. Autorzy sugerują, że mogło to być spowodowane wyższym udziałem rozdrobnionej materii nieorganicznej w pyłe poregeneracyjnym. Jednocześnie spadła sprawność kotła o 10%, co było związane ze stratami powstałymi w wyniku niecałkowitego spalania paliwa. Różnica między wskaźnikami emisji NO_x była nieznaczna dla obu materiałów. Pozytywnym aspektem spalania mieszaniny węgla z dodatkiem pyłu poregeneracyjnego było znaczne obniżenie emisji CO i WWA, w tym B(a)P, odpowiednio: z $969 \mu\text{gCO}/\text{Nm}^3$, $371 \mu\text{g}\Sigma\text{WWA}/\text{Nm}^3$ i $6,4 \mu\text{gB(a)P}/\text{Nm}^3$ dla węgla do $387 \mu\text{gCO}/\text{Nm}^3$, $49,2 \mu\text{g}\Sigma\text{WWA}/\text{Nm}^3$ i $1,1 \mu\text{gB(a)P}/\text{Nm}^3$ dla mieszanki węgla z pyłem. Autorzy stwierdzili, że wprowadzenie do węgla pyłu poregeneracyjnego obniża w istotnym stopniu emisję szkodliwych związków organicznych (Holtzer i in. 2006). W innych badaniach Dańko i in. (2015) ocenili możliwość termicznego unieszkodliwienia sześciu rodzajów pyłów po regeneracji mechanicznej SFS z żywicą furfurylową oraz alkaliczną. Autorzy zbadali pyły pochodzące z polskich odlewni żeliwa i staliwa, stosujących technologię mas samoutwardzalnych. Zbadali właściwości pyłów pod kątem możliwości ich samodzielnego spalania np. w piecach gazowych lub współspalania z nośnikami węglowymi np. węglem kamiennym czy brunatnym. Stwierdzili, że głównym składnikiem pyłów była krzemionka, której udział wahał się w granicach 40–80%. Pozostałe składniki pyłów po regeneracji to Al_2O_3 (do 10%) i Fe_2O_3 (do 7%). Zasugerowano, że pyły z regeneracji mas formierskich ze spoiwami organicznymi mogą stanowić jednocześnie dobre paliwo alternatywne i surowiec dla przemysłu cementowego, z uwagi na wysoki udział krzemionki oraz substancji organicznych. Autorzy uznali, że zarówno strata prażenia jak i wartość opałowa badanych pyłów była zróżnicowana. Strata prażenia wahała się od 12 do 44% dla pyłów zawierających spoiwa furfurylowe i nieco niższe (3,6–22,2%) dla pyłów zawierających spoiwa alkaliczne. Wartość opałowa wyniosła odpowiednio: 2,8–13,7 MJ/kg i 0,2–6,6 MJ/kg (tab. 3).

Dla pyłów furanowych autorzy ustalili liniową zależność między stratą prażenia oraz wartością opałową a całkowitą zawartością węgla, wodoru i palnej siarki. Autorzy założyli, że niektóre pyły, ze względu na wysoką wartość opałową, będą mogły być spalane w strumieniu gazu, gdzie gaz będzie stosowany dla inicjacji procesu i podtrzymania palenia. Uznali także, że mogą być współspalane ze stałymi paliwami. Zwrócili uwagę, że zbyt duża wydajność odpylania powoduje zwiększenie udziału krzemionki w pyłe, a tym samym obniża jego wartość opałową i powoduje większe straty regeneratu. Dlatego najważniejszy jest dobór odpowiedniego systemu odpylania, tak by zwiększyć zawartość spoiwa w pyłe. Natomiast Dańko i in. (2016) sugerują, że konieczne jest opracowanie takiego systemu termicznego wykorzystania pyłów poregeneracyjnych, który pozwoliłby na regulowanie dozowania innych paliw, w zależności od aktualnej wartości opałowej pyłu. Szanse i zagrożenia ze strony wykorzystania pyłów poregeneracyjnych do celów energetycznych przedstawiono w tabeli 4.

TABELA 3. Charakterystyka pyłów z regeneracji mas formierskich ze spoiwami organicznymi pod kątem energetycznego wykorzystania według różnych autorów

TABLE 3. Energetic properties of dust from the regeneration of spent foundry sands with organic binders according to literature

Parametr	Charakterystyka pyłów odlewniczych		
	Dańko i in. (2015, 2016)		Żymankowska-Kumon i Miś (2014)
Rodzaj spoiwa (żywicy)	furfurylowa	alkaliczna	furfurylowa
Strata prażenia [%]	12–44,4	3,6–22,2	7,2–12,9
Wartość opałowa [MJ/kg]	2,8–13,7	0,2–6,6	brak danych
Popiół [%]	55,2–87,9	77,4–96,7	brak danych
C [%]	8,4–35,3	1,1–18,4	4,8–8,1
H [%]	0,32–1,16	0,14–0,77	brak danych
N [%]	0,09–0,8	0,02–0,77	brak danych
S [%]	0,48–1,59	–	0,54–0,86
wilgoć	0,8–3,1	0,9–2,3	1,3–2,1

Źródło: opracowanie własne na podstawie literatury.

TABELA 4. Szanse i zagrożenia energetycznego stosowania pyłów po regeneracji SFS w ocenie ekspertów

TABLE 4. Opportunities and threats of energetic use of dust after the reclamation of SFS in the opinion of experts

Autorzy	Szanse	Zagrożenia
Holtzer i in. (2006)	obniżenie emisji CO i WWA przy spalaniu pyłu poregeneracyjnego z węglem	niska wartość opałowa pyłów; konieczność mieszania z innymi paliami; możliwość zwiększonej emisji SO ₂ ; wzrost masy odpadów paleniskowych i emisji pyłu; spadek sprawności kotła
Dańko i in. (2013)	strata prażenia SFS po trzech cyklach powtórnego wykorzystania jest wyższa niż dla świeżej masy, co przekłada się na wzrost wartości opałowej	wielokrotna regeneracja powoduje kumulację S i N w SFS; wykorzystanie regeneratu może powodować zwiększenie emisji gazów podczas zalewania form metalem i wpływa na zmniejszenie jakości powierzchni odlewów
Dańko i in. (2015, 2016)	pyły z regeneracji mas formierskich ze spoiwami organicznymi mogą stanowić jednocześnie dobre paliwo alternatywne i surowiec dla przemysłu cementowego, z uwagi na wysoki udział krzemionki oraz substancji organicznych	strata prażenia i wartość opałowa pyłów po regeneracji mas ze spoiwami organicznymi są zróżnicowane; należy kontrolować wydajność odpylania w celu regulowania udziału krzemionki
Żymankowska-Kumon i Miś (2014)	skład pyłu poregeneracyjnego może być regulowany doborem odpowiednich parametrów odpylania	na skład pyłu poregeneracyjnego wpływa podciśnienie stosowane w odpylaczach

Podsumowanie

Obecnie odlewnie, dążąc do zmniejszenia ilości powstających SFS, poddają je regeneracji. Zwykle regeneraty zawracane są do produkcji, zastępując surowiec. Jednak nie wszystkie SFS nadają się do powtórnego użycia w odlewniach. Niewykorzystane SFS stosowane są w drogownictwie, budownictwie czy jako materiał obojętny do wypełniania zamkniętych kopalni i wykopów (Smoluchowska i Zgut 2005; Bany-Kowalska 2006). Okazuje się, że SFS mogą stanowić też dobry zamiennik gleb. Kierunek ten jest popularny głównie w USA. Jednak takie zastosowanie niesie za sobą niebezpieczeństwo skażenia środowiska i przedostania się szkodliwych substancji do łańcucha pokarmowego. Dlatego zaleca się je jedynie dla SFS bazujących na tak zwanych *green sands*, czyli piasków ze spoiwami mineralnymi. Warunkiem jest niski udział metali ciężkich, dlatego zaleca się to jedynie dla odlewni żelaza, stali i aluminium. SFS z odlewni metali kolorowych mogą być zanieczyszczone metalami ciężkimi, które stwarzają zagrożenie dla środowiska. Należy jeszcze podkreślić, że SFS ze względu na niski udział składników nawozowych nie powinny być wykorzystywane samodzielnie jako sztuczne gleby, a jedynie jako składnik takich podłoży.

Kłopotliwe staje się natomiast wykorzystanie SFS ze spoiwami organicznymi. W celu odzyskania piasku z SFS, poddaje się je regeneracji. Po regeneracji mechanicznej powstaje regenerat i pył poregeneracyjny. W skład pyłów wchodzi część spoiwa oraz ściernego materiału. Regenerat stosuje się powtórnie podczas produkcji odlewów, natomiast pyły są problematycznym odpadem. Mogą być jednak wykorzystane do celów energetycznych. Zaletą jest zmniejszenie emisji szkodliwych związków organicznych po dodaniu pyłu poregeneracyjnego do węgla. Wadą takiego stosowania jest konieczność mieszania pyłów poregeneracyjnych z innymi paliwami, z uwagi na ich niską wartość opałową. Dlatego w niektórych opracowaniach literaturowych sugeruje się wykorzystanie tych pyłów w cementowniach, jako nośnik energii i jednocześnie surowiec. Stwierdzono także, że konieczne jest opracowanie takiego systemu termicznego wykorzystania tych pyłów, który pozwoli na regulowanie dozowania innych paliw, w zależności od aktualnej wartości opałowej pyłu.

Wydaje się, że oba alternatywne kierunki wykorzystania odpadów odlewniczych mają duże perspektywy. Dla SFS zawierających spoiwa mineralne, tzw. *green sands* dobrą alternatywą wydaje się zastosowanie rolnicze. Natomiast dla SFS ze spoiwami organicznymi dobrą alternatywą jest wykorzystanie energetycznego potencjału pyłów poregeneracyjnych. Jednak sposób wykorzystania tych odpadów zależy od ich właściwości fizykochemicznych i składu, zwłaszcza udziału zanieczyszczeń. Dane zastosowanie musi być poparte badaniami, które potwierdzą ich przydatność do wybranego celu oraz oceną opłacalność i wpływ na środowisko.

Literatura

- Bany-Kowalska, K., 2006. Składowanie odpadowej masy formierskiej – jakie są inne alternatywne rozwiązania? *Odlewnictwo-Nauka i Praktyka* t. 3–4, s. 60.
- Bastian, K.C. i Alleman, J.E., 1998. Microtox characterization of foundry sand residuals. *Waste Management* t. 18, s. 227–234.

- BAT 2007. Dokument referencyjny dla najlepszych dostępnych technik w kuźnictwie i odlewnictwie. Ministerstwo Środowiska, BAT w kuźnictwie i odlewnictwie – IPPC 2007.
- Bożym, M. 2018. Zmiana wizerunku miasta w świetle likwidacji hałd pohutniczych. *Mazowsze Studia Regionalne* t. 24, s. 49–61.
- Dańko i in. 2013 – Dańko, R., Holtzer, M., Górny, M. i Żymankowska-Kumon, S., 2013. Effect of reclamation on the skin layer of ductile iron cast in furan molds. *Journal of Materials Engineering and Performance* t. 22, s. 3592–3600.
- Dańko i in. 2015 – Dańko, R., Holtzer, M. i Dańko, J., 2015. Investigations of physicochemical properties and thermal utilisation of dusts generated in the mechanical reclamation process of spent moulding sands. *Archives of Metallurgy and Materials* t. 60, wyd. 1, s. 313–318.
- Dańko i in. 2016 – Dańko, R., Jazierski, J. i Holtzer, M., 2016. Physical and chemical characteristics of after-reclamation dust from used sand moulds. *Arabian Journal of Geosciences* t. 9, s. 153.
- Dayton i in. 2010 – Dayton, E.A., Whitacre, S.D., Dungan, R.S. i Basta, N.T., 2010. Characterization of physical and chemical properties of spent foundry sands pertinent to beneficial use in manufactured soils. *Plant and Soil* t. 329, s. 27–33.
- Dungan i in. 2006 – Dungan, R.S., Kukier, U. i Lee, B. 2006. Blending foundry sands with soil: Effect on dehydrogenase activity. *Science of the Total Environment* t. 357, s. 221–230.
- Dungan i in. 2009a – Dungan, R.S., Kim, J.S., Weon, H.Y. i Leytem, A.B., 2009. The characterization and composition of bacterial communities in soils blended with spent foundry sand. *Annals of Microbiology* t. 59 wyd. 2, s. 239–246.
- Dungan i in. 2009b – Dungan R.S., Huwe J. i Chaney R.L. 2009. Concentrations of PCDD/PCDFs and PCBs in spent foundry sands. *Chemosphere* t. 75, s. 1232–1235.
- Dungan, R.S. i Dees, N.H. 2007. Use of spinach, radish, and perennial ryegrass to assess the availability of metals in waste foundry sands. *Water Air and Soil Pollution* t. 183, s. 213–223.
- Dungan, R.S., Dees, N.H. 2009. The characterization of total and leachable metals in foundry molding sands. *Journal of Environmental Management* t. 90, s. 539–548.
- Grabowska, B. i Holtzer, M. 2008. Możliwości zastosowania biopolimerów jako spoiw mas formierskich i rdzeniowych. *Przegląd Odlewnictwa* t. 4, s. 212–215.
- Holtzer, M. 2002. Kierunki rozwoju mas formierskich i rdzeniowych ze spoiwami nieorganicznymi w aspekcie zmniejszenia negatywnego oddziaływania na środowisko. *Archiwum Odlewnictwa* t. 2 wyd. 3, s. 50–56.
- Holtzer, M. 2003. Kierunki rozwoju mas formierskich i rdzeniowych ze spoiwami organicznymi. *Archiwum Odlewnictwa*, t. 3, wyd. 9, s. 189–196.
- Holtzer, M. 2011. Światowe tendencje rozwojowe w zakresie mas formierskich i rdzeniowych pod kątem oddziaływania na środowisko. *Przegląd Odlewnictwa* t. 3–4, s. 112–119.
- Holtzer, M. 2013. Kierunki rozwoju mas formierskich i rdzeniowych ze spoiwami organicznymi. *Archiwum Odlewnictwa* t. 3, wyd. 9, s. 189–196.
- Holtzer i in. 2006 – Holtzer, M., Aslanowicz, M. i Jurczyk, A., 2006. Sposoby zagospodarowania pyłów powstających w procesie regeneracji mechanicznej mas formierskich z żywicą furanową. *Przegląd Odlewnictwa* t. 9, s. 472–477.
- Ji i in. 2001 – Ji, S, Wan, L. i Fan, Z. 2001. The toxic compounds and leaching characteristics of spent foundry sands. *Water Air and Soil Pollution* t. 132, s. 347–64.
- Lee i in. 2004a – Lee, T., Benson, C. i Eykholt, G. 2004. Waste green sands as reactive media for groundwater contaminated with trichloroethylene (TCE). *Journal of Hazardous Materials* t. B109, s. 25–36.
- Lee i in. 2004b – Lee, T., Park, J. i Lee, J., 2004. Waste green sands as reactive media for the removal of zinc from water. *Chemosphere* t. 56, s. 571–581.
- Lindsay, B.J. i Logan, T.J. 2005. Agricultural reuse of foundry sand. Review. *Journal of Residuals Science and Technology*, t. 2, wyd. 1, s. 3–12.
- Łucarz, M., 2013. The stand adopted for process investigations thermal reclamation. *Archives of Foundry Engineering* t. 13, wyd. 1, s. 103–106.
- McCoy, E.L. 1998. Sand and organic amendment influences on soil physical properties related to turf establishment. *Agronomy Journal* t. 90, s. 411–419.
- Oliveira i in. 2011 – Oliveira, P.E.F., Oliveira, L.D., Ardisson, J.D. i Lago, R.M., 2011. Potential of modified iron-rich foundry waste for environmental applications: Fenton reaction and Cr(VI) reduction, *Journal of Hazardous Materials* t. 194, s. 393–398.
- Raport EPA: Risk Assessment of Spent Foundry Sands In Soil-Related Applications. Evaluating Silica-based Spent Foundry Sand From Iron, Steel, and Aluminum Foundries. EPA-530-R-14-003. October 2014.

- Royle i in. 2000 – Royle, S.M., Chambers, B.J., Hadden, S.W. i Maslen, S. 2000. Waste management at the dawn of the third millennium [In:] Lindsay, B.J., Logan, T.J., 2005. Agricultural reuse of foundry sand. Review. *Journal of Residuals Science and Technology* t. 2, wyd. 1, s. 3–12.
- Smoluchowska, E. i Zgut, M. 2005. Gospodarka odpadami ze zużytych mas formierskich na wilgotno i mieszanek mas. *Odlewnictwo-Nauka i Praktyka* t. 5, s. 31–33.
- Zhang i in. 2014 – Zhang, H., Su, L., Li, X., Zuo, J., Liu, G. i Wang, Y., 2014. Evaluation of soil microbial toxicity of waste foundry sand for soil-related reuse. *Frontiers of Environmental Science and Engineering* t. 8, wyd. 1, s. 89–98.
- Żymankowska-Kumon, S. i Miś, K. 2014. Wpływ parametrów procesu regeneracji mas formierskich z żywicą furanową na właściwości regeneratu i pyłu poregeneracyjnego. *Archives of Foundry Engineering* t. 14, wyd. 2, s. 101–104.

