



Badania gazów powstałych w procesie mikrofalowej utylizacji mas formierskich. Część 1

B. Samociuk *, K. Granat, D. Nowak, M. Stachowicz, M. Pigiel

Zakład Odlewnictwa i Automatykacji, Politechnika Wrocławska, ul. Smoluchowskiego 25, 50-371 Wrocław, Polska

*Corresponding author. E-mail address: bartlomiej.samociuk@pwr.wroc.pl

Received 25.04.2013; accepted in revised form 07.05.2013

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań gazów, powstałych podczas utylizacji wybranych mas formierskich w reaktorze mikrofalowym, z punktu widzenia ich szkodliwości dla otoczenia. Metodą chromatografii gazowej analizowano gazy z pięciu mas formierskich (cztery ze spoiwem organicznym i jedną z nieorganicznym). Do utylizacji mas formierskich wykorzystano półprzemysłowy reaktor mikrofalowy. Analizując wyniki badań stwierdzono, że nastąpiło przekroczenie wartości największych dopuszczalnych stężeń gazów wytlennych, określonych w Dyrektywie Unii Europejskiej wskaźnikiem szkodliwości dla otoczenia, jedynie w przypadku masy z żywicą fenolową Fenotec P439.

Słowa kluczowe: Ochrona środowiska, Utylizacja, Nagrzewanie mikrofalowe, Gazy wytlenne

1. Wprowadzenie

Dzisiejsze wymagania stawiane masom formierskim, obok tradycyjnych wymogów technologicznych, dotyczą ekologiczności, przyjazności środowisku nie tylko w odniesieniu składowania i utylizacji, ale także do substancji gazowych powstających w trakcie ich użytkowania, a mogących stanowić niebezpieczeństwo dla otoczenia. Unia Europejska w Dyrektywie Rady 96/62/WE z dnia 27 września 1996 r. w sprawie oceny i zarządzania jakością otaczającego powietrza reguluje przepisy dotyczące zakresu zanieczyszczeń powietrza [11]. Konsekwencją wyżej wymienionych wymagań są badania realizowane przez ośrodek naukowy AGH w Krakowie, a obecnie także przez

Politechnikę Wrocławską. Dotychczasowe badania prowadzone przez Ośrodek Krakowski skupiały się głównie na analizie gazów wydzielających się z mas klasycznych między innymi z bentonitem. Analizie poddawano więc substancje gazowe wydzielające się z podgrzewania w/w mas, czyli gazy takie jak: CO, CO₂, NH₃, HCN, SO₂, H₂S, PH₃, fenol, formaldehyd, benzen, toluen, etylobenzen, ksyleny, izocyjaniany, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) oraz dioksyny. W tym celu posługiwano się różnymi metodami: grawimetryczną lub chromatografią gazową i cieczową połączoną ze spektrometrią masową [3, 8, 9], które to umożliwiają określenie zakresu temperatur, przy którym wydzielają się określone związki chemiczne oraz ich ilość. W pracy natomiast analizie poddano masy z żywicami syntetycznymi oraz masa ze szkłem wodnym.

2. Metoda pomiaru

Badaniom poddano pięć mas formierskich, cztery ze spoiwem organicznym i jedną ze spoiwem nieorganicznym. Spis mas podano zgodnie z chronologią ich badań (a nie z podziałem na rodzaj spoiw):

- masa nr. 1 z żywicą fenolową Fenotec P439,
- masa nr. 2 z żywicą fenolowo-formaldehydową typu nowolak,
- masa nr. 3 z żywicą fenolową i z powłoką ochronną Novanol 165,
- masa nr. 4 ze szkłem wodnym R-145 utwardzana Flodurem,
- masa nr. 5 z żywicą mocznikowo-furfurylową Kaltharz U404.

Masy przed badaniem zostały rozdrobnione w mieszarce krążeniowej (czas 300 s), ponieważ część z nich przed badaniem dostarczona była w formie grudek i umieszczone w tygielku ceramicznym. Masa próbek w tygielku wynosiła około 700 g. Utylizacja odbywała się w półprzemysłowym reaktorze mikrofalowym [10]. W tabeli 1 zestawiono końcową temperaturę próbek, zależną od mocy mikrofal, a osiągniętą w czasie nagrzewania od 180 do 360 s.

Tabela 1.

Końcowa temperatura substratu osiągnięta podczas cyklu nagrzewania mikrofalowego

Rodzaj masy	Temperatura maksymalna	
	Moc generatorów 3 kW	Moc generatorów 6 kW
M1	370 °C	525 °C
M2	370 °C	810 °C
M3	420 °C	670 °C
M4	470 °C	665 °C
M5	380 °C	900 °C

Tabela 2.

Zestawienie wyników analizy gazów pobranych w procesie nagrzewania mikrofalowego mas nr 1-5 w półprzemysłowym reaktorze mikrofalowym przy całkowitej mocy generatorów 6.0 kW i maksymalnych, osiąganych temperaturach wsadu

Oznaczenie próbki	Masa 1	Masa 2	Masa 3	Masa 4	Masa 5
Temperatura [° C]	22	22	22	22	22
Ciśnienie [hPa]	998	998	998	998	998
Skład gazu wg PN-EN ISO 6975:2005 zgodnie z ASTM D1946, GPA 2286, IP 345 ozn GC-PE Autosystem XL-ARNEL M 2008					
C7*+ [% mol.]	0,259	0,245	0,126	0,065	0,130
Etan + Eten [% mol.]	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002
Propan + Propen [% mol.]	0,002	0,001	0,002	0,002	0,002
I-Butan [% mol.]	0,002	0,001	0,000	0,000	0,000
N-Butan [% mol.]	0,000	0,000	0,054	0,055	0,055
I-Pentan [% mol.]	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002
N-Pentan [% mol.]	0,026	0,025	0,008	0,008	0,008
2,2Dimetylobutan [% mol.]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2,Metylopentan [% mol.]	0,000	0,000	0,085	0,087	0,088
3-Metylopentan [% mol.]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
N-Hexan [% mol.]	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO ₂ [% mol.]	7,920	10,401	3,261	3,073	5,579
Azot + Tlen [% mol.]	57,658	64,967	80,285	84,595	83,042
Metan [% mol.]	0,354	6,118	0,110	0,146	0,114
Tlenek węgla [% mol.]	22,542	14,741	12,144	10,318	9,444
Wodór [% mol.]	11,233	3,496	3,922	1,650	1,533

* Związki węgla. Nie objęte w NDS-ach, - nie analizowano w badaniach.

Próbki gazów powstałych podczas utylizacji zasysane były z uszczelnionej elastycznym kołnierzem komory pirolitycznej za pomocą pompki membranowej i tłoczone do worków tedlarowych o pojemności 1 i 3 dm³. Czas pobierania gazów wynosił od 30 do 90 s. Pobrane substancje lotne następnie poddano analizie metodą chromatografii gazowej na chromatografie firmy Perkin-Elmer Autosystem XL – Typ Arnel M2008 z detektorem TCD oraz układem kolumn pakowanych z fazami: DC230, HST6-05N, MS13X4-09N pracujących w systemie z wymywaniem zwrotnym o zakresie oznaczalności składników od 0,01 do 100 % objętości oraz na chromatografie Perkin-Elmer z detektorem EPD o standardowym błędzie oznaczenia substancji 1,5 % wartości oznaczonej. Pierwszy wymieniony chromatograf posłużył do badania i określenia zawartości metanu, etanu, propanu, butanu, wodoru, CO₂, CO oraz azotu. Drugi z kolei do badania związków siarki. Analizy wykonano zgodnie z normą PN-EN ISO 6975:2005.

3. Opis uzyskanych wyników

Analizę gazów wytlenionych przeprowadziło Przedsiębiorstwo Projektowo-Wdrożeniowe „AUDYT”. Wyniki z przeprowadzonych analiz gazów zamieszczono w tabelach 2 i 3.

W trakcie nagrzewania próbek mas 1-5 przy wykorzystaniu generatorów mocy 3 kW okazało się, że generowana moc mikrofal jest za mała do pełnej ich utylizacji. W trakcie tego nagrzewania wydzielala się tylko niewielka ilość gazów, których stężenie uniemożliwiało pobranie ich do analizy.

Tabela 3.

Porównanie stężenia gazów pobranych podczas prażenia mas 1–5 z najwyższymi dopuszczalnymi stężeniami dla analizowanych związków chemicznych

Związek chemiczny	NDS	Masa 1	Masa 2	Masa 3	Masa 4	Masa 5
Etan + Eten	-	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Propan + Propen	1800–2000	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
I-Butan	50	0,01	< 0,01	0,00	0,00	0,00
N-Butan	1900	0,00	0,00	0,15	0,15	0,15
I-Pentan	100	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
N-Pentan	3000	0,09	0,09	0,03	0,03	0,03
2,2Dimetylobutan	400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2,Metylopentan	400	0,00	0,00	0,35	0,36	0,36
3-Metylopentan	400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N-Hexan	72	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO ₂	9000	18,30	24,03	7,53	7,10	12,89
Azot+Tlen [ppm] *	-	57,658	64,967	80,285	84,595	83,042
Metan*	-	0,27	4,71	0,08	0,11	0,09
Tlenek węgla*	23	30,43	18,43	16,39	13,93	12,75
Wodór*	-	1,12	0,35	0,39	0,17	0,15

* Zawartość związków azotu z tlenem, metanu oraz wodoru nie są objęte rozporządzeniem, a co za tym idzie nie zostały dla nich określone najwyższe wartości stężeń. Dla metanu i wodoru istnieją natomiast wartości progowe stężeń, których przekroczenie może spowodować reakcję wybuchową (krytyczne stężenie wybuchowe z powietrzem wynosi 5,0 do 15 % obj., a dla wodoru z tlenem 4 % do 75 % obj.).

Zawartość tlenku węgla objęta została rozporządzeniem, niemniej posiada on także krytyczne stężenie wybuchowe, które mieści się w przedziale 12,5 % do 75 % obj.

Zawartość azotu + tlenu podana jest w ppm.

Dopiero wykorzystanie do procesu nagrzewania wszystkich generatorów o mocy 6 kW pozwoliło na uzyskanie odpowiednio wysokiej temperatury, która umożliwiła utylizację mas oraz wydzielenie się odpowiedniego stężenia gazów do analizy.

Uzyskane wyniki można analizować pod kontem najwyższych dopuszczalnych stężeń (NDS) dla poszczególnych związków, ponieważ dla mas formierskich nie stworzono jak na razie osobnej regulacji prawnej. Klasyfikację NDS-ów reguluje rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. z dalszymi uzupełnieniami [2]. Obejmuje ono ponad 504 pozycje i określa poza NDS także najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh) oraz najwyższe dopuszczalne stężenie progowe (NDSP). Do analizy uzyskanych wyników pomiarów gazów wylewnych i ich ewentualnego szkodliwego wpływu na organizm ludzki, wybrano kategorię normatywów higienicznych NDS, ponieważ definicja oraz odniesienie do wpływu na środowisko jak i organizm ludzki wydaje się być najwłaściwsza.

Kodeks pracy definiuje NDS jako stężenie, którego oddziaływanie na pracownika w ciągu 8-godzinnej czasu pracy przez okres jego aktywności zawodowej nie powinno

spowodować ujemnych zmian w jego stanie zdrowia oraz w stanie zdrowia jego przyszłych pokoleń.

Zestawienie najwyższych dopuszczalnych stężeń do uzyskanych wyników stężeń gazów wylewnych po procesie utylizacji przedstawiono w tabeli 3. Zawartości gazów przedstawione (tab. 2) uprzednio w jednostce % mol. zostały zamienione na mg/m³ celem możliwości porównania wielkości emisji gazów podczas termicznego nagrzewania mas i NDS-ów.

4. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników badań nad możliwością mikrofalowej utylizacji mas formierskich i rdzeniowych stwierdzono, że stężenia gazów wylewnych mas od nr. 2-5 jak i powstające w wyniku ich utylizacji nie są szkodliwe dla środowiska, i nie powinny negatywnie wpływać na organizm ludzki zgodnie z normatywami higienicznymi zawartymi w NDS-ach. Nie oznacza to jednak, iż analizowane masy mogą być uważane całkowicie za bezpieczne. Źle prowadzona gospodarka wymianą powietrza w zamkniętych pomieszczeniach, którymi są odlewnie, może spowodować powstanie stężeń zagrażających zdrowiu pracowników. Przykład taki może

stanowić masa nr. 2, w której zawartość tlenu węgla wynosząca 18,43 mg/m³ niebezpiecznie zbliża się do granicy najwyższego dopuszczalnego stężenia wynoszącego 23 mg/m³. Dlatego tak ważne w odlewnictwie jest monitorowanie powietrza, które to jest niczym innym jak szeroko pojętą profilaktyką przed szkodliwym wpływem na organizm ludzki i środowisko. Dla współczesnej toksykologii przemysłowej profilaktyka jest polem pierwszorzędnych działań.

Natomiast analiza masy nr. 1 z żywicą fenolową Fenotec P439 określiła, że zawartość tlenu węgla wynosząca 30,43 mg/m³ jest przekroczona w stosunku do normy NDS-owskiej i może negatywnie wpływać na organizm ludzki, tzn. może oddziaływać toksycznie poprzez drogi oddechowe, stwarzając poważne zagrożenie zdrowia, a szczególnie w następstwie długotrwałego narażenia uszkadzać tkankę mózgową powodując upośledzenie psychiczne. U kobiet ciężarnych wpływa szkodliwie na płód w łonie matki. Niekorzystnie wpływa na czerwone krwinki, a w przyrodzie zabójczy jest zwłaszcza dla otoczenia wodnego. Tlenek węgla jest nazywany cichym zabójcą ponieważ jest gazem bezbarwnym i bez zapachu. Dodatkowo jest gazem skrajnie łatwopalnym, co powoduje że jest szczególnie niebezpieczny.

Badania wykazały, że zastosowanie mikrofalowego nagrzewania do utylizacji analizowanych mas formierskich, poza masą nr. 1 jest bezpieczne dla środowiska i stanowi alternatywę dla istniejących procesów utylizacji w/w mas.

W dalszych badaniach przewiduje się oszacowanie kosztów i skuteczności utylizacji mikrofalowej mas formierskich bazując na wynikach przedstawionych w pracy [12].

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2010-2012. Projekt badawczy MNiSW Nr N N508 584539.

Literatura

- [1] Seńczuk, W. (1994). *Toksykologia*, (537-565). Warszawa Wydanie 2., Wydawnictwo Lekarskie PZWL.
- [2] Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29 listopada 2002 r. w sprawie najwyższych

- dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy Dz. U. 217, poz. 1833 ze zm. 2005 r., Dz. U. 212, poz. 1769, Dz.U. 161 poz. 1142 z 21.09.2007, Dz.U. 105 poz.873 z 07.17.2009, Dz.U. 2010, Nr 141, poz. 950, Dz. U. 2011 Nr274, poz 1621.
- [3] Lewandowski, J. L., SolarSKI, W., Zawada, J. (1998). Toksyczność materiałów formierskich z bentonitem i pyłem węglowym. *Krzepnięcie Metali i Stopów*. 35, 67-76.
- [4] Lewandowski, J. L., SolarSKI, W. & Zawada, J., (2000). Jakość mas formierskich a ich szkodliwość dla otoczenia. *Krzepnięcie Metali i Stopów*. 2(43).
- [5] Żmudzińska, M. & Latała-Holtzer, M. (2004). Odpadowe masy formierskie – możliwości ich utylizacji. *Archiwum Odlewnictwa*. 4(13).
- [6] Holtzer, M. & Kargulewicz, I. (1997). Emisja zanieczyszczeń pyłowo-gazowych w odlewniach żeliwa. *Krzepnięcie Metali i Stopów*. 33.
- [7] Makhniashvili, I., Szewczyńska, M. & Ekiert, E. (2006). Narażenie zawodowe na substancje rakotwórcze w procesach odlewniczych żeliwa. *Medycyna Pracy*. 57(2), 133-138.
- [8] Holtzer, M., i inn. Badania emisji niebezpiecznych związków z mas z bentonitem i nośnikami węgla błyszczącego w kontakcie z ciekłym metalem. *Przegląd Odlewnictwa*, t.62, Nr. 3-4, 124-132.
- [9] Bobrowski, A. & Holtzer, M., (2009). Analiza gazów wydzielających się z mieszanek bentonit – nośnik węgla stosowanych w odlewnictwie w zakresie temperatury 30–1000°C. *Archiwum Technologii Maszyn i Automatykacji*. 29(1).
- [10] Nowak, D., Stachowicz, M., R. Granat, K. & Pigiel, M., (2013). Possibilities of using microwave heating in disposal process of thermo and selfsetting sandmixes, *Metalurgia*. 52(2), 211-214.
- [11] Dyrektywa Rady 96/62/WE z dnia 27 września 1996 r. w sprawie oceny i zarządzania jakością otaczającego powietrza (Załącznik 1), Dz.U. L 296 z 21.11.1996, str. 55.
- [12] Małachowska, A., Stachowicz, M. & Granat, K., (2012). Innovative microwave hardening of water-glass containing sandmixes in technical-economic approach. *Archives of Foundry Engineering*. 12(1), 75-80.

Measurement of gases in the process of microwave utilization of molding sands, part 1

Abstract

In this work the influence of gases emitted from utilization of molding sand on the environment was studied. Five different molding sands were examined by gas chromatographic method. The analysis showed that the utilization of molding sands in the microwaves reactor found larger than allowable concentrations of gases only in the molding sand with phenolic resin Fenotec P439.

Keywords: environment protection, utilization, microwaves heating, pollutions gases.