

Michał KUBECKI

Instytut Metalurgii Żelaza

Mariusz HOLTZER

Akademia Górniczo-Hutnicza im. S.Staszica, Wydział Odlewnictwa

## OCENA WPŁYWU DODATKU REGENERATU DO MASY FORMIERSKIEJ NA ILOŚĆ ZWIĄZKÓW Z GRUPY BTEX, POWSTAJĄCYCH W TRAKCIE PROCESU ZALEWNIANIA FORMY CIEKŁYM METALEM

*Postępujący rozwój przemysłu i zaostrzające się światowe przepisy w zakresie ochrony środowiska, wymagają poszukiwania nowych, czystych technologii bądź modyfikacji technologii dotychczas stosowanych. Zapewnić one powinny zachowanie odpowiednich parametrów technologicznych przy jednoczesnym zmniejszeniu uciążliwości procesu dla środowiska. Przemysł odlewniczy, który odnotowuje w światowej technice produkcyjnej stały i dynamiczny rozwój, coraz szerzej wykorzystuje proces regeneracji zużytych mas formierskich i rdzeniowych w celu ograniczenia ilości składowanych odpadów. W efekcie przy wytwarzaniu form i rdzeni jako substytut świeżego piasku, w ilości sięgającej nawet do 90%, stosuje się osnowę po recyklingu mas. Stosowanie dodatku regeneratu może jednak wpływać na zwiększenie, w stosunku do mas formierskich przygotowanych na osnowie świeżego piasku, ilości szkodliwych związków organicznych emitowanych z procesów odlewniczych. Dlatego też celem badań było określenie wpływu dodatku regeneratu na ilość benzenu, toluenu, etylbenzenu i ksylenów (BTEX) emitowanych w trakcie zalewania form ciekłym metalem. Badania prowadzono na zaprojektowanym dla celów pracy stanowisku badawczym. W artykule przedstawiono wyniki pomiarów emisji związków BTEX uzyskane dla mas formierskich przygotowanych na świeżym piasku oraz mas z dodatkiem 50 i 90% regeneratu.*

*Słowa kluczowe:* przemysł odlewniczy, masy formierskie, regenerat, BTEX, emisja

## EVALUATION OF THE INFLUENCE OF THE RECLAIMED ADDITION ON THE AMOUNT OF COMPOUNDS FROM BTEX GROUP, GENERATED DURING POURING MOLTEN METAL INTO THE FORM

*The development of the industry and exacerbation of global rules on environmental protection, require a search for new, clean technologies or modification of previously used. They should ensure maintaining of relevant technological parameters while reducing process harmfulness for environment. The foundry industry, which notes in the global manufacturing technique steady and rapid development, uses more and more widely the used molding mass reclamation process to reduce the amount of landfilled waste. As a result, 90% of recycled mass can be added during preparation of molds and cores. Addition of the regenerate can affect an increase, relative to the molding prepared on the base of fresh sand, of harmful organic compounds emitted from casting process. Therefore, the aim of this study was to determine the effect of reclaimed sand addition on the amount of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) emitted during pouring metal into form. The paper includes the results of measurements of emission of BTEX compounds, obtained from molding sand prepared on the basis of fresh sand and on 50 and 90% reclaimed addition.*

*Key words:* foundry industry, molding sand, reclaimed, BTEX, emission

### 1. WPROWADZENIE

Zaostrzające się przepisy w Unii Europejskiej, dotyczące ochrony środowiska i poprawy bezpieczeństwa warunków pracy, sprawiają że tematyka szkodliwego wpływu przemysłu na środowisko jest aktualnie w centrum uwagi środowisk naukowo-badawczych. Zadaniem tych jednostek jest wspieranie przemysłu przy opracowywaniu nowych, mniej uciążliwych dla środowiska technologii, a także tworzenie systemów monitorowania i oceny wpływu nowych rozwiązań na środowisko.

Odlewnie w celu zminimalizowania ilości wytwarzanych odpadów, poszukują sposobów zagospodarowania zużytych mas formierskich. Jednym z nich jest stosowanie procesu regeneracji tych mas i wykorzystanie regeneratu w możliwie największym stopniu przy wykonywaniu form i rdzeni [1]. W większości odlewni regenerat uzyskiwany jest w procesie regeneracji mechanicznej, po której na ziarnach piasku pozostaje jednak pewna część nieusuniętego spoiwa organicznego. W kolejnych cyklach obiegu masy i regeneracji ilość spoiwa na ziarnach rośnie i tym samym, ulega zwiększeniu ilość gazów generowanych podczas zalewania form

ciekłym metalem. Stosowanie regeneratu z jednej strony pomaga rozwiązać problem składowania odpadów, natomiast z drugiej – stwarza potencjalne zagrożenia związane ze wzrostem emisji szkodliwych związków organicznych z procesów odlewniczych [2–4].

W celu pozyskania wiedzy o wpływie dodatku regeneratu na uwalnianie benzenu, toluenu, etylbenzenu i ksylenów (BTEX) w procesie zalewania formy ciekłym metalem, dzięki współpracy jednostek naukowych (AGH, IMŻ) z jednostkami przemysłowymi (Odlewnia Hardkop), zostało utworzone stanowisko do zalewania i wybijania form, z możliwością pobierania strumienia powstających gazów.

Zakład Chemii Analitycznej IMŻ odpowiedzialny był za opracowanie metodyki pobierania powstających gazów oraz określenie ilości związków BTEX obecnych w badanych próbkach. W badaniach wykorzystano chromatograf gazowy połączony ze spektrometrem mas (HRGC/HRMS), a także szerokie zaplecze aparaturowe umożliwiające przygotowanie próbki analitycznej do badań.

## 2. MATERIAŁ, ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Do badań wytypowano masę formierską, w której spoiwo oparte było na żywicy furanowej. Przygotowane formy różniły się dodatkiem regeneratu, który wynosił odpowiednio 0, 50 i 90%. Formy umieszczano na stole wibracyjnym, którego konstrukcja umożliwiała po etapie zalewania i chłodzenia odlewu przeprowadzenie również jego wybijania, bez konieczności demontażu stanowiska. Całość układu umieszczona była w metalowej skrzyni, z otwieraną w górnej części klapą, przez którą wlewano do formy ciekły metal. Skrzynia wyposażona była również w króciec, przez który zasysane były gazy powstające w procesie. Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na rysunku 1.

### 2.1. OPRACOWANIE METODY POBORU ORAZ PRZYGOTOWANIA PRÓBKII ANALITYCZNEJ GAZÓW

Związki BTEX analizowane są najczęściej w oparciu o technikę dozimetrii pasywnej, w której wzbogacanie analitu następuje na drodze swobodnej dyfuzji do medium zatrzymującego (adsorbentu). Próbki pasywne wykazują niestety małą wrażliwość na krótkookresowe zmiany stężenia substancji oznaczanych w gazie i mniejszą efektywność wzbogacania w porównaniu z metodami dynamicznymi.

Proces uwalniania gazów z formy zalanej ciekłym metalem zachodzi w sposób intensywny w ciągu pierwszych kilku minut od jej zalania i z wydzielaniem dużej ilości ciepła. Uniemożliwia to stosowanie próbników pasywnych dla oceny całkowitej emisji szkodliwych związków, powstających w trakcie zalewania formy. Z tego względu, w oparciu o metody dynamiczne, postanowiono opracować metodę, która będzie pozwalała określić maksymalne stężenie szkodliwych związków BTEX w gazach wydzielanych z formy.

Ze względu na znikomą dostępność w literaturze informacji dotyczących sposobu pobierania próbek gazów do oznaczeń BTEX metodami dynamicznymi, opracowana w ramach pracy metodyka obejmowała zagadnienia dotychczas niezbadane w skali przemysłowej. Dlatego też konieczne było podzielenie badań na dwa etapy:

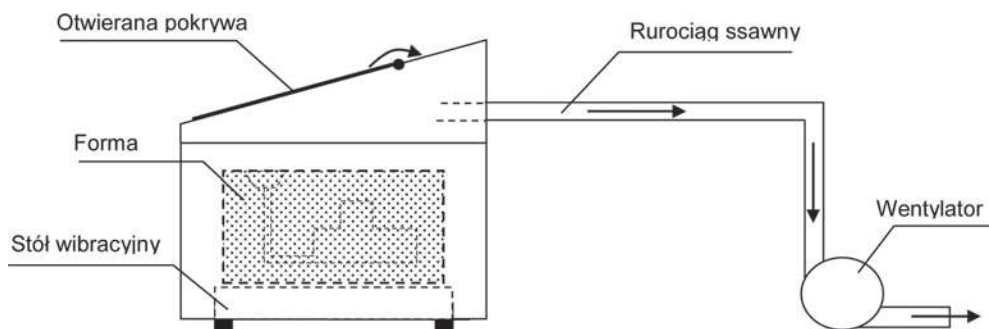
- etap I – badania rozpoznawcze, w ramach których należało opracować sposób pobierania gazów, dobrać ilość adsorbentu i szybkość pobierania próbki (forma z dodatkiem 50% regeneratu),
- etap II – badania właściwe, w ramach których przeprowadzono pomiary emisji związków BTEX, obecnych w gazach uwalnianych z procesu zalewania trzech form z dodatkiem regeneratu wynoszącym: 0, 50 i 90%.

#### 2.1.1. Badania rozpoznawcze

W trakcie pobierania próbek gazów ze stanowiska do zalewania form główny problem stanowiła duża ilość gazów uwalnianych z formy w bardzo krótkim czasie, trwającym około 2-3 minuty od momentu zalania jej ciekłym metalem. Dla uniknięcia strat analizowanych związków, spowodowanych ich dyfuzją poza stanowisko pomiarowe, należało zastosować natężenie przepływu strumienia gazu przez rurociąg ssawny wynoszące 200÷230 m<sup>3</sup>/h.

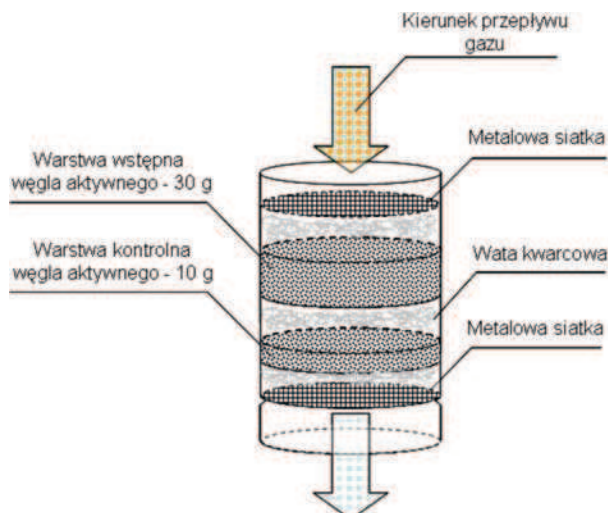
Zastosowano złożę wstępne adsorbentu o masie około 30 g i złożę kontrolne o masie 10 g przy średnicy rurki sorpcyjnej wynoszącej 65 mm (Rys. 2) aby, przy takim natężeniu przepływu gazu przez złożę z węglem aktywnym, możliwe było zaabsorbowanie całkowitej ilości związków BTEX na adsorbencie.

Tak przygotowaną rurkę sorpcyjną instalowano w ciągu rurociągu ssawnego. Następnie zalewano formę metalem, uruchamiano wentylator i pobierano gaz przez 20 minut. Po tym czasie rurkę sorpcyjną demontowano i prowadzono desorpcję związków organicznych z węgla aktywnego. W standardowym postępowaniu, do przeprowadzenia desorpcji BTEX-ów z adsorbentu o masie 30 g, techniką przemywania złoża kolejnymi porcjami świeżego rozpuszczalnika, należałoby zasto-



Rys. 1. Schemat stanowiska do zalewania i chłodzenia oraz wybijania odlewów

Fig. 1. Diagram of the stand for pouring and cooling of moulds and knocking out of castings



Rys. 2. Rurka sorpcyjna z dwiema warstwami węgla aktywnego

Fig. 2. The sorption tube with two layers of activated carbon

sować (w zależności od ilości zaadsorbowanych na nim związków) od 2 do 4 dm<sup>3</sup> rozpuszczalnika. Dodatkowo, dla uzyskania docelowej objętości próbki, konieczne byłoby odparowanie rozpuszczalnika do objętości około 10 cm<sup>3</sup>.

BTEX należą do grupy lotnych związków organicznych (LZO), co ogranicza wykorzystanie techniki ekstrakcji w aparacie Soxhleta, a proces wzbogacania analitu przez zmniejszenie objętości ekstraktu może powodować jego straty. Dlatego postanowiono przeprowadzić proces desorpcji analitów tylko z części złoża.

Uzyskanie reprezentatywnej części frakcji złoża, gwarantującej oznaczenie BTEX-ów na poziomie odpowiadającym zawartości średniej dla całej partii, było możliwe dzięki wykorzystaniu metody pomniejszania

przez ćwiartowanie. Ostatecznie otrzymano masę węgla aktywnego dla złoża wstępnego wynoszącą 0,3 g i złoża kontrolnego 0,1 g. Pozwoliło to zastosować do ekstrakcji objętość rozpuszczalnika wynoszącą odpowiednio 50 i 30 cm<sup>3</sup>. Po przeprowadzeniu badań rozpoznawczych stwierdzono obecność związków BTEX w ekstrakcie pochodzącym ze złoża kontrolnego, co świadczyło o przebiciu warstwy wstępnej adsorbentu. Prawdopodobną przyczyną przebicia był zbyt szybki przepływ gazu przez rurociąg, a tym samym przez złoża z adsorbentem, co uniemożliwiło adsorpcję całości związków organicznych obecnych w pobieranych gazach. Dlatego też, postanowiono przeprojektować układ tak, aby możliwie było pobieranie z mniejszą prędkością, tylko części strumienia gazów przepływających przez rurociąg. W tym celu w rurociągu zainstalowano króciec (Rys. 3), przez który ze strumienia gazów uwalnianych z formy pobierano z prędkością 15 l/min partię gazu, przepuszczając ją jednocześnie przez rurkę sorpcyjną zawierającą 5 warstw węgla aktywnego po 1 g każda (Rys. 3).

Stosując benzen znakowany deuterem przeprowadzono kontrolę procesu analitycznego, na który składały się etapy: poboru gazu, adsorpcji i ekstrakcji analitów, pomiaru stężenia. W tym celu, przed zalaniem formy ciekłym metalem, dodano na powierzchnię formy 1 mililitr roztworu benzenu d<sub>6</sub> o znanym stężeniu.

Związek ten, w wyniku ogrzania formy przechodził w postać gazową i w trakcie pobierania próbki gazu ulegał adsorpcji na warstwie węgla aktywnego. Po zakończeniu procesu, każdą z warstw węgla aktywnego przemywano 50 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika (eter dietylowy), zbierając ekstrakt do kolby miarowej. Następnie z każdej kolby pobierano 500 µl ekstraktu, przenoszono do kolby o objętości 10 cm<sup>3</sup>, dopełniano rozpuszczalnikiem i poddawano oznaczeniu z zastosowaniem techniki GC/MS. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono obecność związków BTEX jedynie w pierwszej

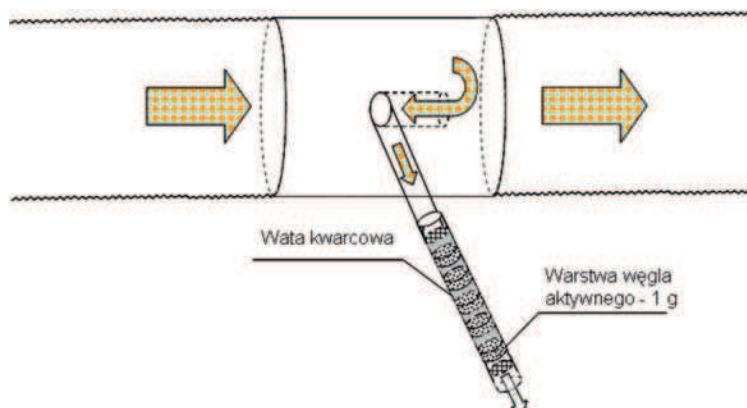
Tabela 1. Parametry ustalone dla etapów badań rozpoznawczych

Table 1. The parameters set for the exploratory stages of research

Lp.	Natężenie przepływu gazu w rurociągu [m <sup>3</sup> /h]	Szybkość poboru gazu [l/min]	Podział pobieranego strumienia	Czas pobierania próby [min]	Ilość adsorbentu złoża wstępne / złoża kontrolne [g]	Objętość rozpuszczalnika [cm <sup>3</sup> ]
1 <sup>a)</sup>	240	-	-	20	30/10	50/30
2 <sup>b)</sup>	240	15	1 : 400	20	5 części po 1 g	10

a) układ pomiarowy bez króćca

b) układ pomiarowy z króćcem



Rys. 3. Króciec z podłączoną rurką sorpcyjną, z pięcioma warstwami węgla aktywnego

Fig. 3. Connector with a combined sorption tube with five layers of activated carbon



**Tabela 2. Ilości związków BTEX uwalniane w trakcie zalewania form różniących się dodatkiem regeneratu (podana ilość w przeliczeniu na proces)****Table 2. The BTEX compounds amounts, released during pouring metal into the forms prepared with different reclaimed addition**

Dodatek regeneratu	Benzen [g/proces]	Toluen [g/proces]	Etylobenzen [g/proces]	m,p-ksylen [g/proces]	o-ksylen [g/proces]	SUMA [g/proces]
0%	5,4	1,5	0,03	0,8	0,05	7,8
50%	2,9	14,7	0,1	1,3	0,2	19,2
90%	2,8	8,5	0,5	4,8	0,7	17,3

warstwie węgla aktywnego. Świadczyło to o prawidłowym dobraniu, w stosunku do grubości złoza, natężenia przepływu gazu. Dodatek benzenu  $d_6$  pozwolił wyznaczyć jego odzysk wynoszący 96%. Informacje dotyczące parametrów zastosowanych w trakcie prowadzenia poszczególnych etapów badań przedstawiono w tabeli 1.

### 2.1.2. Badania właściwe – wyniki

Po przygotowaniu układu pomiarowego oraz opracowaniu właściwej metody poboru próbek gazów, przystąpiono do pomiarów emisji związków BTEX uwalnianych w trakcie zalewania form przygotowanych z dodatkiem regeneratu wynoszącym 0, 50 i 90%. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 2.

## 3. DYSKUSJA WYNIKÓW

W oparciu o opracowaną metodykę (pobierania próby gazu i ekstrakcji analitów) przeprowadzono analizę ilościową związków BTEX uwalnianych w trakcie zalewania formy ciekłym metalem. W pobranych gazach stwierdzono obecność wszystkich związków z grupy oznaczanych analitów.

Najwyższe stężenie w emitowanych gazach zaobserwowano dla benzenu i toluenu. Stężenie etylobenzenu oraz orto-ksyleny w gazach emitowanych z formy z dodatkiem 90% regeneratu, jest około piętnastokrotnie wyższe w stosunku do stężenia tych związków w gazach uwalnianych z formy opartej na świeżym piasku. W przypadku benzenu najwyższe stężenie występuje w gazach emitowanych z formy bez dodatku regeneratu, natomiast toluen najwyższe stężenie osiąga przy stosowaniu dodatku regeneratu na poziomie 50%. Prawdopodobną przyczyną uzyskania odbiegającego wyniku stężenia toluenu, dla formy z 50% dodatkiem regeneratu mogła być między innymi niejednorodność

materiału jakim jest regenerat. Brak jednorodności wpłynąć może na zróżnicowanie składu masy formierskiej, znajdującej się w bezpośrednim kontakcie z ciekłym metalem, co ostatecznie wpłynąć mogło na wyniki oznaczeń.

## 4. PODSUMOWANIE

W ramach pracy przeprowadzono cykl badań, których celem było opracowanie metodyki poboru i analizy benzenu, toluenu, etylobenzenu i ksylenów, uwalnianych w trakcie zalewania form ciekłym metalem. Dobrano parametry związane z natężeniem przepływu gazu przez rurociąg ssawny. Wyznaczono natężenie przepływu strumienia gazu pobieranego przez króciec zamontowany w rurociągu i ustalono masę złoza wstępnego (węgiel aktywny) umieszczonego w rurce sorpcyjnej.

Na bazie roztworów wzorcowych przygotowano wykresy kalibracyjne dla związków BTEX. W oparciu o opracowaną metodykę określono stężenia BTEX-ów w gazach uwalnianych z procesu zalewania form. Potwierdzono, w przypadku etylobenzenu i ksylenów, wpływ stosowanego dodatku regeneratu na ilość emitowanych szkodliwych związków organicznych. Jako prawdopodobną przyczynę braku zgodności pomiędzy wynikami uzyskanymi dla benzenu i toluenu w przeprowadzonych badaniach, a złoženiami teoretycznymi (wzrost ilości dodatku regeneratu wpływa na wzrost ilości uwalnianych BTEX) można przyjąć: brak jednorodności masy formierskiej i/lub przejście benzenu i toluenu w formy związków organicznych, nie badanych w ramach tej pracy.

***Przeprowadzone badania zostały zrealizowane w ramach projektu PBS2/A5/30/2013 dofinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.***

## LITERATURA

1. Dańko J., Dańko R., Łuczak M.: Procesy i urządzenia do regeneracji osnowy zużytych mas odlewniczych. Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków 2007
2. Holtzer M.: Gospodarka odpadami i produktami ubocznymi w odlewniach. Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2001
3. Holtzer M., Bobrowski A., Dańko R., Kmita A., Żymankowska-Kumon S., Kubecki M., Górny M.: Metalurgia – Sisak Then Zagreb, 2014, t. 4, nr 53, s. 451-454
4. Kubecki M., Holtzer M., Żymankowska-Kumon S.: Investigations of the temperature influence on formation of compounds from the BTEX group during the thermal decomposition of furan resin, Archives of Foundry Engineering, 2013, t. 2, nr 13, s. 85-90