

BADANIA UCIAŹLIWOŚCI ZAPACHOWEJ ODLEWNI PRECYZYJNEJ

STUDIES OF ODOUR NUISANCE IN INVESTMENT FOUNDRY

Janusz Faber, Katarzyna Perszewska, Maria Żmudzińska

Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków

Streszczenie

Emisja zapachów związana z działalnością różnego rodzaju instalacji przemysłowych czy obiektów jest traktowana jako uciążliwość, a nie szkodliwość dla ludzi i środowiska. Zapach, nawet subiektywnie odczuwany jako przyjemny, przy znacznym stężeniu i dłuższym utrzymywaniu się w powietrzu staje się dokuczliwy i może być powodem złego samopoczucia oraz negatywnych emocji u ludzi przebywających w pobliżu źródła jego emisji.

W zależności od stosowanej technologii i rodzaju produkcji prowadzonej w odlewni zapachy z niej emitowane mogą być odczuwane zarówno jako przyjemne lub nieprzyjemne. W artykule przedstawiono wyniki badań składu zapachów emitowanych z odlewni precyzyjnej, w której odlewy produkowane są z zastosowaniem metody wytapianych modeli.

Słowa kluczowe: ochrona środowiska, związki zapachowe, odlewnia precyzyjna, metoda wytapianych modeli

Abstract

The emission of odours associated with the activities of various industrial plants and facilities is treated as a nuisance, and not as a factor harmful to humans and the environment. The smell, even when subjectively perceived as pleasant, with a significant concentration and longer persistence in the air becomes a nuisance and can cause discomfort and negative emotions in people living near the source of the emissions.

Depending on the technology used and the type of production, odours emitted from a foundry can be felt both as pleasant or unpleasant. This paper presents the results of investigations regarding various composition of odours emitted from investment foundry where castings are produced from the lost wax patterns.

Key words: environmental protection, aromatic compounds, investment foundry, lost wax casting technology

Wprowadzenie

Emisja zapachów z różnych obiektów i procesów technologicznych często powoduje uciążliwość zapachową dla okolicznych mieszkańców, którzy coraz częściej protestują z tego powodu. Polska, jako kraj należący do Unii Europejskiej, powinna stosować obowiązujące przepisy dotyczące ochrony środowiska oraz egzekwować wymagania dotyczące bezpiecznych warunków pracy. Niestety w przypadku odorów brak jest odpowiednich krajowych uregulowań prawnych, ponieważ nie wydano odpowiednich aktów wykonawczych do zapisów Prawa Ochrony Środowiska z 2001 roku (art. 222). Resort środowiska zapowiadał uchYLENIE zapisów tego artykułu i stworzenie specjalnej ustawy o przeciwdziałaniu zapachowej uciążliwości (tzw. „ustawy odorowej”), jednak prace nad nią nie zostały dotychczas ukończone.

Głównym problemem w identyfikacji zapachów jest ich ulotność i odczuwalność mocno zróżnicowana w czasie i przestrzeni. Dodatkowym utrudnieniem jest subiektywność odczuwania zapachów przez ludzi i ich klasyfikacja pod kątem toksyczności. Często obecne w powietrzu substancje zapachowe odbierane przez zmysł powonienia jako nieprzyjemne lub uciążliwe, w występujących stężeniach nie są szkodliwe dla ludzi i zwierząt [1]. W tej sytuacji nie można zastosować istniejących regulacji prawnych, przez co nie można zmusić emitującego nieprzyjemne wonie do działań zapobiegawczych.

Produkcja odlewów wiąże się z emisją szkodliwych czynników chemicznych i fizycznych, a czasem także nieprzyjemnych zapachów, dlatego niektóre odlewnie zaczynają podejmować odpowiednie działania ograniczające emisje nie tylko pyłów i gazów przemysłowych (tlenków węgla, azotu, siarki), ale również uciążliwych odorów [2, 4].

Aparatura pomiarowa

Do przeprowadzenia pomiarów w otoczeniu odlewni wykorzystano urządzenie zNose Model 4300 Ultra-Fast GC Analyzer. Jest to przenośny chromatograf gazowy, który umożliwia szybką analizę występujących w powietrzu śladowych ilości zapachowych związków chemicznych, głównie z grupy alkanów.

Urządzenie zwane też niekiedy „nosem elektronicznym” jest wysokiej klasy czujnikiem, będącym alternatywnym rozwiązaniem w stosunku do olfaktometrii dynamicznej opierającej się na indywidualnej ocenie zapachu próbek powietrza za pomocą zmysłu węchu [1, 5, 6].

Nos elektroniczny wyposażony jest w sensor służący do rozpoznawania związków zapachowych należących do określonej klasy. W przypadku użytego w badaniach modelu jest to czujnik kwarcowy, a zasada jego działania oparta jest na zjawisku piezoelektrycznym. Kryształ kwarcu pokryty powłokami polimerowymi adsorbuje określone klasy odorantów w zależności od ich powinowactwa do materiału powłoki. Wywołuje to wzrost masy kryształu i zmianę częstości drgań, co jest rejestrowane przez układ pomiarowy urządzenia i później interpretowane przez specjalistyczne oprogramowanie komputera.

Konstrukcja tych urządzeń zapewnia poziom wykrywalności poszczególnych związków w przedziale ppm, ppb, a nawet ppt oraz analizę próbki i identyfikację związków o znanych zapachach w ciągu 10 sekund. Identyfikacja związków ma głównie charakter

jakościowy, co umożliwia uzyskanie informacji o właściwościach zapachowych całej analizowanej mieszaniny [8].

Szerokie możliwości zastosowania w różnych dziedzinach przemysłu oraz mobilność urządzenia umożliwiają identyfikację związków tworzących spektrum zapachu, co nie jest możliwe w przypadku stosowania innej metody identyfikacji zapachów (olfaktometria dynamiczna).

Zapachy emitowane z odlewni

W odlewniach, stosujących technologię wytapianych modeli, wykonuje się modele z wosków o odpowiednich właściwościach. Pokrywane są one cienką warstwą ceramiczną (kilka warstw) i umieszczane w autoklawie. Tam następuje wytapianie wosku, użytego do produkcji modelu (temperatura wytapiania 160–180°C). Gazy odlotowe odciągane z autoklawów nasycone są intensywnymi zapachami, które przez ludzi mogą być odczuwane jako uciążliwe.

W odlewniach metali żelaznych i nieżelaznych stosujących inne technologie produkcji form ich zalewanie oraz studzenie powoduje emisję innych gazów złośliwych, np. fenolu, styrenu, formaldehydu i innych związków o charakterystycznych zapachach.

Główną przyczyną powstawania drażniących powonienie oparów są dodatki chemiczne (spoiwa, utwardzacze) wprowadzane do mas formierskich i rdzeniowych, które w miarę możliwości są zastępowane przez substancje mniej uciążliwe dla ludzi i środowiska. Jednak często uwarunkowania technologiczne oraz ekonomiczne wygrywają z możliwością zastosowania w procesie produkcji dodatków mniej uciążliwych i bardziej proekologicznych.

W celu klasyfikacji odczuwalności związków zapachowych wprowadzono wielkość zwaną progową wyczuwalnością zapachu, określającą takie stężenie odorantu, przy którym zapach pojawia się, staje się rozpoznawalny lub osiąga wyższe stopnie intensywności.

W tabeli 1 przedstawiono porównanie wartości progowych wyczuwalności zapachu dla najczęściej występujących związków odorowych w odlewniach z najwyższymi dopuszczalnymi stężeniami (NDS) tych związków [3, 7].

Na podstawie poniższych danych można stwierdzić, iż większość substancji jest wyczuwalna już przy bardzo małych stężeniach. Nie stanowi to zagrożenia dla zdrowia pracownika, gdyż wartości NDS tych związków oscylują wokół znacznie wyższych stężeń, ale staje się przyczyną skarg z powodu uciążliwości zapachowej. Często niskie progi wyczuwalności pewnych substancji toksycznych mogą ostrzegać pracownika przed zagrożeniem i zmobilizować zakład do przeprowadzenia pomiaru stężeń czynników szkodliwych.

Tabela 1. Zestawienie progowej wyczuwalności zapachu (PWZ) niektórych związków i wartości NDS dla tych związków

Table 1. Comparison of odour threshold values (OTV) of some compounds and MAC values for these compounds

Substancja	PWZ, mg/m ³	NDS, mg/m ³
Amoniak	3,680	14,0
Dwumetyloamina (DEMA)	0,002	15,0
Dwutlenek siarki	2,930	1,3
Fenol	0,160	7,8
Formaldehyd	1,040	0,5
Ksylen	4,850	100,0
Styren	1,380	50,0
Toluen	11,100	100,0
Trójetyloamina (TEA)	0,008	3,0
Propanol	0,070	200,0

Odlewnia

Badania przeprowadzono w otoczeniu Przedsiębiorstwa Innowacyjnego Odlewnictwa „Specodlew” sp. z o.o. w Krakowie, gdzie wykorzystuje się woski odlewnicze do sporządzania modeli. Zakład produkuje m.in. odlewy precyzyjne z różnych stopów z zastosowaniem technologii wytapianych modeli. Metal topiony jest w tyglowych piecach indukcyjnych. Wstępnie formy te są wygrzewane w autoklawie, w celu wytopienia wosku, z którego wykonany był model. Następnie są wygrzewane w piecach komorowych w temperaturze 700–800°C, w celu pełnego usunięcia wosku z formy ceramicznej. W obu tych procesach emitowane są związki o dość intensywnych zapachach, z których niektóre mogą być szkodliwe.

Proces w autoklawie prowadzony jest za pomocą pary wodnej. Odbywa się okresowo, z częstotliwością zależną od wielkości produkcji, a zapachy wyczuwalne są w promieniu do 70 m przez ok. 10–15 min. od spustu pary.

Pomiary

Przed rozpoczęciem pomiarów terenowych przeprowadzono badania w skali laboratoryjnej. Zidentyfikowane w laboratorium substancje stanowiły punkt odniesienia dla związków zapachowych wykrytych w terenie.

W skład stanowiska laboratoryjnego weszły:

1. Piec rurowy PR-45/1200MF o zakresie temperatury 0–1200°C (rys. 1).
2. zNose Model 4300 Ultra-Fast GC Analyzer (rys. 2).



Rys. 1. Piec rurowy PR-45/1200MF

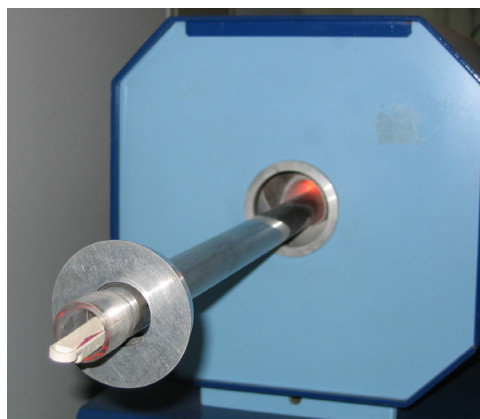
Fig. 1. Tube furnace, model PR-45/1200MF



Rys. 2. zNose Model 4300 Ultra-Fast GC Analyzer

Fig. 2. zNose, model 4300 Ultra-Fast GC Analyzer

Do badań składu gazów w warunkach laboratoryjnych, wydzielających się podczas ogrzewania woskowych mas formierskich stosowanych w odlewni, wykorzystano wspomniany powyżej piec rurowy ze swobodnym przepływem powietrza, do którego wprowadzano łożeczki ceramiczne z badanymi próbkami o masie 1 grama (rys. 3). Wydzielające się gazy zawierające lotne związki zapachowe pobierano bezpośrednio z otoczenia za pomocą nosa elektronicznego w atmosferze powietrza i analizowano w czasie rzeczywistym (rys. 4).



Rys. 3. Załadunek próbki do pieca

Fig. 3. Sample loaded into the furnace



Rys. 4. Pomiar nosem elektronicznym

Fig. 4. Measurement taken with an electronic nose

Zidentyfikowane w warunkach laboratoryjnych związki potraktowano jako odniesienie dla substancji zapachowych emitowanych z odlewni i porównano je z wynikami analiz prowadzonych w terenie.

Terenowe badania substancji zapachowych emitowanych z odlewni prowadzone były w jej otoczeniu okresowo w różnych warunkach pogodowych i różnych porach roku. Próbkę powietrza do badań występujących w nim związków zapachowych pobierane były albo bezpośrednio za pomocą elektronicznego nosa, albo przy użyciu tzw. samplera. Jest to oddzielne urządzenie, które umożliwia pobór prób w dowolnym otoczeniu i różnych warunkach pogodowych oraz transport, a następnie, po podłączeniu do aparatu, przeprowadzenie analizy. Miejsca pomiarów nie były stałe, lecz zmienne, zależne od pogody, kierunku wiatru i najbardziej intensywnego występowania zapachu, np. podczas okresowego wytapiania form woskowych. Pod uwagę, przy analizie i przedstawianiu wyników brano jedynie te związki, które były charakterystyczne dla związków emitowanych przez

odlewnię (określone wstępnie w warunkach laboratoryjnych). Pobór próbek powietrza odbywał się przy jednakowo ustawionych parametrach chromatograficznych urządzenia pomiarowego (temperatura kolumny, detektora, przepływ gazu nośnego, czułość i czas poboru próbki).

W oparciu o wyniki pomiarów stworzono symulację rozprzestrzeniania się zapachów w otoczeniu odlewni.

Wyniki pomiarów

Podczas pomiarów prowadzonych w laboratorium dokonano analizy powstałych w procesie wytapiania w autoklawie wosków, związków zapachowych mających stanowić odniesienie do związków identyfikowanych w terenie. W tabeli 2 przedstawiono najczęściej występujące związki zapachowe wydzielające się z mas modelowych wytapianych w temperaturze 160°C.

Tabela 2. Związki zapachowe wydzielające się z wosków modelarskich topionych w temperaturze 160°C

Table 2. Aromatic compounds emitted from the foundry wax melted at 160°C

Lp.	Nazwa związku chemicznego	Występowanie	Średnie stężenie, Cts*	Zapach związku chemicznego**
1.	Laurynian metylu	w każdej próbie	500	woskowy, kokosowy
2.	Aldehyd mirystyczny	w każdej próbie	700	kwiatowy, woskowy
3.	Propanol	w każdej próbie	200	alkoholowy, ostry
4.	2,6-nonadienal	w każdej próbie	200	ogórkowy, woskowy
5.	Fitol	w większości prób	1000	kwiatowy
6.	Aldehyd laurynowy	w większości prób	100	liliowy, tłuszczowy
7.	Jabłczan dietylu	w większości prób	300	słodki, brązowy cukier
8.	p-cymen	w większości prób	100	rozpuszczalnikowy
9.	Alkohol cetylowy	w wielu próbach	4000	woskowy, kwiatowy
10.	Aldehyd stearylowy	w wielu próbach	1000	oleisty

* Jednostka umowna, stosowana w chromatografii z detektorem SAW do określenia względnej ilości powstających związków zapachowych.

** W ostatniej kolumnie podano dla każdego zidentyfikowanego związku chemicznego rodzaje zapachów odczuwanych subiektywnie przez zespół ekspertów.

W gazach odlotowych z autoklawu, oprócz pary wodnej i gazowych składników powietrza, znajdują się także m.in. związki zapachowe, które wydzielają się podczas wytapiania modeli woskowych w podwyższonej temperaturze. Odprowadzenie ich z auto-

klawu odbywa się okresowo emitorem poziomym znajdującym się na wysokości około 4,5 m n.p.t. Okresowy wyrzut gazów z autoklawu powoduje, że zapachy wyczuwane są jedynie przez stosunkowo krótki czas – około 5–7 min w promieniu około 20–30 m.

W tabeli 3 zestawiono zidentyfikowane związki zapachowe z grupy alkanów występujące w powietrzu w otoczeniu odlewni najczęściej oraz w największych ilościach.

Tabela 3. Związki zapachowe występujące w powietrzu wokół odlewni

Table 3. Aromatic compounds present in the air around the foundry

Związek	Charakter zapachu	Stężenie (Cts)
Propanol	alkoholowy, ostry	400–700
Propionian etylu	owocowy	300–750
Heptanal	tłuszczowy	100–400
Fenol	chemiczny, fenolu	100–350
Sulfurol	siarkowy	100–950
Laurynian butylu	woskowy	100–400

Wykryte w próbkach powietrza pobranych w otoczeniu odlewni związki zapachowe występują w mniejszych ilościach niż w badaniach laboratoryjnych, co wynika z szybszego rozrzedzania w atmosferze. Związki te nie są w pełni tożsame, jednak ich zapachy są do siebie zbliżone lub identyczne.

Podsumowanie

Badania związków zapachowych występujących w powietrzu zostały przeprowadzone za pomocą mobilnego urządzenia analitycznego, zwanego „elektronicznym nosem”, w otoczeniu odlewni precyzyjnej produkującej odlewy z zastosowaniem technologii wytłaczanych modeli.

W pobranych próbkach powietrza zidentyfikowano szereg związków organicznych należących do grupy alkanów i charakteryzujących się zapachami tłuszczowymi, woskowymi i chemicznymi. W największych ilościach występowały: propanol, sulfurol, propionian etylu. Analizując za pomocą e-nosa próbki pobrane w warunkach laboratoryjnych, stwierdzono również występowanie względnie wyższych stężeń alkoholu cetylowego i aldehydu stearylowego.

Stężenia związków zapachowych bez wzorców ilościowych są niemożliwe do oznaczenia, jednak urządzenie określa ich ilości względne w próbce w jednostkach Cts. Przeprowadzone badania własne wskazują, że dany zapach dość intensywny jest praktycznie nieodczuwalny w zakresie poniżej 200 Cts, a dokuczliwy powyżej 2000 Cts.

Z danych literaturowych wynika, że są to stężenia na poziomie ppb, nieszkodliwe dla zdrowia z medycznego punktu widzenia, jednak uciążliwe dla ludzi.

Spśród zidentyfikowanych zapachowych związków chemicznych jedynie dwa – propanol i fenol występują na liście substancji szkodliwych na stanowiskach pracy okre-

ślonych w rozporządzeniu Ministra Pracy i Polityki Społecznej (Dz.U.2002.217.1833) i posiadają określone najwyższe dopuszczalne stężenia (NDS).

W świetle przeprowadzonych badań można stwierdzić, że zidentyfikowane związki zapachowe pochodzące z odlewni precyzyjnej emitowane z procesu wytapiania form woskowych w autoklawie, w ilościach występujących w próbkach badanego powietrza nie są szkodliwe dla zdrowia. Jednak charakterystyczny ich zapach rozchodzący się okresowo w okolicach odlewni i stanowiący mieszaninę zapachów woskowych, chemicznych i tłuszczowych może być odczuwany przez pracowników lub okolicznych mieszkańców jako uciążliwy lub nawet dokuczliwy i zależy głównie od warunków meteorologicznych.

Głównym celem badań była identyfikacja jakościowa związków zapachowych występujących w powietrzu wokół odlewni i porównanie ich ze związkami zapachowymi wydzielającymi się w warunkach laboratoryjnych. Wykazano, iż większość związków powstających podczas wytapiania modeli woskowych w laboratorium jest obecna w powietrzu w otoczeniu odlewni. Analiza ilościowa została oparta na wcześniejszych doświadczeniach w badaniach z elektronicznym nosem i określa jedynie orientacyjne stężenia związków zapachowych, ale na jej podstawie można określić dokuczliwość powstających zapachów.

Podziękowania

Artykuł powstał w wyniku realizacji projektu statutowego pt.: „Badania odorów emitowanych z wybranych procesów odlewniczych”, 2011 r. (zlec. 1005/00).

Literatura

1. Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B., Wyszyński B.: *Odory*. Warszawa, 2002.
2. Holtzer M., Kargulewicz I., Grabowska B.: *Nieprzyjemne zapachy w odlewni – kontrola i sposoby ich usuwania*. III Polski Kongres Odlewnictwa, Warszawa 2000.
3. Holtzer M., Kargulewicz I., Grabowska B., Bliska M.: *Dopuszczalne stężenia i progi wyczuwalności substancji szkodliwych w warunkach pracy w odlewni*. Spółprace 2002: VIII. Międzynarodni Konferencje: Řeka, kwiecień 2002.
4. Seghini A., Bieda S.: *Redukcja emisji gazów poprzez zastosowanie nowej generacji spoiw organicznych w odlewniach*. VI Konferencja Odlewnicza TECHNICAL, 2003.
5. Bojarska M., Kośmider J.: *Obiektywna ocena subiektywnie odczuwanej uciążliwości zapachowej na przykładzie produkcji oleju rzepakowego*. Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów, lipiec–wrzesień 2009, Vol. 43, nr 3, s. 69–79.
6. PN-EN 13725:2007 Jakość powietrza. Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej.
7. Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 5 grudnia 2002 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu (Dz. U. z 2003 r. Nr 1, poz. 12).
8. Staples E., Zeiger K.: *On-site Measurement of VOCs and Odors from Metal Casting Operations Using an Ultra-Fast Gas Chromatograph*, <http://www.estcal.com/TechPapers/Industrial/FoundryOdors.doc> .

