

JAKOŚĆ MAS FORMIERSKICH I RDZENIOWYCH A ICH SZKODLIWOŚĆ DLA OTOCZENIA

Jan Lech LEWANDOWSKI, Wojciech SOLARSKI, Jadwiga ZAWADA
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Odlewnictwa, ul. Reymonta 23, Kraków

Wprowadzenie

Szeroko stosowane w odlewnictwie masy ze spoiwami organicznymi, mające w swoim składzie wyjściowym zazwyczaj jeszcze inne dodatki (będące często również związkami organicznymi), z jednej strony zapewniają dobrą jakość odlewów, a z drugiej, niestety, negatywnie oddziałują na środowisko. Substancje o większej szkodliwości mogą być również wydzielane z mas ze spoiwami nieorganicznymi (ekologicznie bezpiecznymi), gdyż zawarte w nich często dodatki, niezbędne ze względów technologicznych, są źródłem substancji toksycznych.

Podczas wysokotemperaturowej destrukcji mas formierskich i rdzeniowych, oprócz zanieczyszczeń gazowych, które były przedmiotem naszych wcześniejszych badań [1], powstają bardzo niebezpieczne dla organizmu ludzkiego wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA). Mało danych literaturowych, odnoszących się do charakterystyki mas formierskich i rdzeniowych pod względem emisji WWA, skłoniło nasz zespół do szerokich badań w tym zakresie, dając możliwość zweryfikowania dotychczas stworzonej jedynej klasyfikacji mas formierskich [2], uwzględniającej emisję substancji szkodliwych, bez WWA. Badania wykazały, że uwzględnienie wśród emitowanych substancji szkodliwych również WWA zmienia klasę masy pod względem toksyczności, pogarszając ocenę masy. Należy podkreślić, że wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, ze względu na swe mutagenne i onkogenne właściwości, należą do zanieczyszczeń szczególnie niebezpiecznych. W pracach badawczych, dotyczących jakości mas formierskich i rdzeniowych i ich szkodliwości dla otoczenia, prowadzonych na Wydziale Odlewnictwa AGH zwrócono uwagę na konieczność oceny w aspekcie ekologicznym także zużytych mas formierskich. Przeprowadzone badania wykazały bowiem, obok substancji mogących wydzielać toksyczne gazy, obecność w nich również WWA. Metodkę analizy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w zużytych masach formierskich pochodzących z dwóch wybranych polskich odlewni szczegółowo podano w dostępnej literaturze [3]. Istotnym zatem elementem ekologicznej oceny mas

formierskich i rdzeniowych powinna być również charakterystyka mas zużytych, które składowane na wysypiskach mogą zanieczyszczać środowisko tak niebezpiecznymi substancjami, jak WWA.

Metodyka pomiaru

Określenie składu jakościowego i ilościowego zanieczyszczeń gazowych, emitowanych przez próbkę każdej z badanych mas, przeprowadza się na stanowisku badawczym opisanym w pracy [2]. Najogólniej metodyka pomiaru polega na separacji gazów wydzielających się z rdzenia w wyniku oddziaływania temperatury wlanego ciekłego żeliwa, pomiarze ich objętości oraz oznaczeniu ich składu jakościowego i ilościowego. Określenie emisji pyłu, niezbędnego do oznaczenia WWA, przeprowadza się na stanowisku badawczym opisanym w pracy [4], w którym gaz emitowany przez rdzeń wykonany z badanej masy przepływa przez filtr z włókna szklanego. Po określeniu masy pyłu osadzonego na filtrze poddaje się go analizie chemicznej na zawartość WWA. Ocenę składu jakościowego i ilościowego WWA, po uprzednim ekstrakowaniu ich z filtra za pomocą cykloheksanu, prowadzi się metodą chromatografii cieczowej HPLC [3].

Ocena szkodliwości mas

Szkodliwość mas formierskich i rdzeniowych ustala się w oparciu o kryterium (wskaźnik toksyczności mas) T_{NDS} określony wzorem:

$$T_{NDS} = \sum_i \frac{c_i}{NDS_i} \quad (1)$$

w którym:

c_i – stężenie i -tej substancji szkodliwej, mg/m^3 ,

NDS_i – najwyższe dopuszczalne stężenie i -tej substancji szkodliwej, mg/m^3 .

Oceniając masy formierskie i rdzeniowe z punktu widzenia wydzielalności WWA określano jakość i ilość 12 rodzajów WWA, jednak przy ustalaniu wskaźnika toksyczności sumarycznej uwzględniano tylko benzo(a)piren (BaP), gdyż tylko dla tego związku podana jest w przepisach polskich wartość największego dopuszczalnego stężenia NDS ($0,002 \text{ mg}/\text{m}^3$).

Porównanie mas formierskich i rdzeniowych pod względem ich szkodliwości dla otoczenia

W oparciu o zastosowaną metodykę, umożliwiającą miarodajne określenie emisji substancji szkodliwych z mas w warunkach ich kontaktu z ciekłym metalem, wyznaczono wartości wskaźników toksyczności T_{NDS} , będące podstawą do porównania mas w aspekcie ich szkodliwości dla otoczenia. W celu przybliżenia problemu wpływu wielo-

pięścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) na toksyczność mas formierskich i rdzeniowych oraz często ich decydującego znaczenia w ostatecznym zakwalifikowaniu masy do odpowiedniej klasy wyznaczono, w oparciu o wzór 1, wskaźniki toksyczności sumarycznej, uwzględniające nie tylko wydzielające się toksyczne gazy, lecz także benzo(a)piren BaP. Na rys. 1 zestawiono, według wzrastających wartości, wskaźniki toksyczności sumarycznej T_{NDS} 17 zbadanych mas. Podstawą doboru mas była różnorodność struktury chemicznej spoiw, utwardzaczy i wprowadzonych do mas dodatków, a także zastosowanie tych mas w przemyśle odlewniczym.

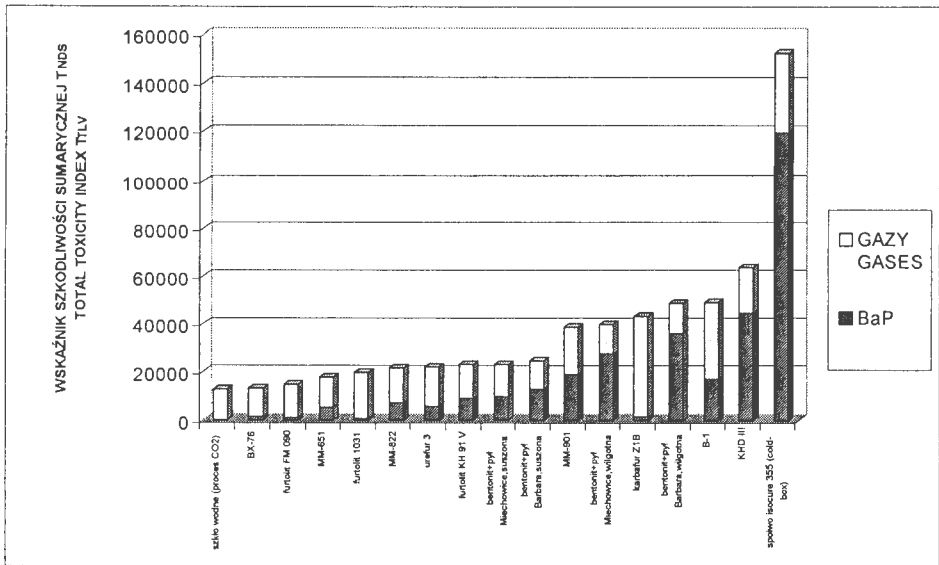
Badane masy można podzielić na 2 grupy :

- duża grupa mas z organicznymi materiałami wiążącymi oraz dodatkami organicznymi i nieorganicznymi,
- mniejsza, z nieorganicznymi materiałami wiążącymi.

Masy ze spoiwami organicznymi zawierały żywice : alkidową (BX-76), mocznikowo-furfurylowe (furtolit FM 090, furtolit 1031, furtolit KH 91V, MM-822, urefur 3, karbafur Z1B), fenolowo-formaldehydową typu nowolakowego (KHD III) i rezolowego (MM-901), fenolowo-formaldehydowo-furfurylową (B-1), fenolowo-mocznikowo-furfurylową (MM-651), a także spoiwo fenolowo-izocyjanianowe (isocure 355 i 655) stosowane w klasycznym procesie cold box. Jako utwardzacze stosowano : kompozycje oparte na kwasach sulfonowych, urotropinę (żywica KHD III), 75% kwas ortofosforowy V (żywica karbafur Z1B), izocyjanian (żywica BX-76), aminę (isocure 355 i 655), a także utwardzacze złożone (utwardzacz N-27 do żywicy MM-651).

Masy z nieorganicznymi materiałami wiążącymi reprezentowane były przez masę ze szkłem wodnym, utwardzaną CO_2 oraz masy klasyczne z bentonitem i pyłem węglowym sporządzonym z węgla kamiennego z dwóch różnych kopalni.

Analizując dane na rys.1 stwierdzono, że tylko masa ze szkłem wodnym utwardzana CO_2 nie emituje węglowodorów aromatycznych, w tym również BaP. Pozostałe zbadane masy emitują WWA, w tym BaP. Można je podzielić na dwie grupy, a mianowicie takie, w których wpływ wydzielalności BaP na ich szkodliwość dla otoczenia jest większy niż emitowanych gazów oraz takie, w których jest układ odwrotny. Do kompozycji o przeważającym wpływie BaP należą masy zawierające: spoiwo isocure, żywice KHD III i MM-901 oraz pył węgla kamiennego. Znaczącą rolę w ogólnej ocenie toksyczności masy odgrywa wydzielalność BaP w przypadku mas zawierających żywice: B-1, furtolit KH 91V, urefur 3, MM-822 i MM-651. Minimalny wpływ na ocenę toksyczności ma BaP w przypadku mas zawierających żywice mocznikowo-furfurylowe (o różnej zawartości żywicy mocznikowej): furtolit FM 090, furtolit 1031 i karbafur Z1B, a także żywicę alkidową BX-76. Należy podkreślić, że ze względu na bardzo małą wartość NDS dla BaP = $0,002 \text{ mg/m}^3$, nawet niewielka ilość wydzielanego BaP powoduje znaczne pogorszenie masy w aspekcie ekologicznym.



Rys. 1. Udział szkodliwych gazów i benzo(a)pirenu (BaP) w sumarycznej szkodliwości dla otoczenia zbadanych mas formierskich i rdzeniowych

Fig. 1. Ratio of toxic gases and benzo(a)pyrene (BaP) in a total toxicity of tested moulding and core sands

Wilgotne masy klasyczne z pyłem węglowym mają nadal duże zastosowanie praktyczne zarówno w odlewnictwie krajowym, jak i zagranicznym, a dane na rys. 1 wskazują, że należą one do grupy mas o największej szkodliwości dla otoczenia. Stwierdzenie wśród emitowanych substancji toksycznych również WWA, wyraźnie pogarszających jakość tej masy pod względem ekologicznym, skłoniło nas do bardziej wnikliwej oceny masy. W publikacji [5] przedstawiono wyniki badań dotyczących wpływu jakości pyłu węglowego oraz wilgotności na jakość i ilość wydzielonych WWA z mas klasycznych. Badania wykazały, że z masy klasycznej o wilgotności około 5% wydziela się około 3 razy więcej WWA niż z tej masy po jej wysuszeniu, co wskazuje na istotne znaczenie obecności wody dla wydzielalności WWA, w tym BaP, a zatem i dla szkodliwości masy dla otoczenia. Stwierdzono ponadto, że ilość wydzielonych toksycznych gazów z masy zawierającej około 5% wilgoci jest około 30% większa, niż z tej samej masy po jej wysuszeniu.. Podane powyżej relacje ilościowe widoczne są na rysunku 1, zarówno w przypadku mas klasycznych z bentonitem i pyłem z kopalni Miechowice, jak i pyłem z kopalni Barbara. Różne wartości szkodliwości sumarycznej dla mas z bentonitem oraz pyłem węglowym o takim samym składzie ilościowym, różniących się jedynie rodzajem użytego pyłu węglowego (pył z kopalni Miechowice lub pył z

kopalni Barbara) potwierdzają, że szkodliwość mas klasycznych zależy także od jakości (rodzaju) stosowanego pyłu.

Podsumowanie

Wyniki analizy zbadanych mas zamieszczone na rys.1 wskazują, że masy zaliczane do grupy mającej największe zastosowanie w przemyśle należą niestety również do mas o największej szkodliwości dla otoczenia. Dotyczy to przede wszystkim mas z bentonitem i pyłem węglowym oraz mas stosowanych w klasycznym procesie cold box. W przypadku mas z pyłem węglowym niezbędne jest ograniczenie: dodatku pyłu do niezbędnego minimum, a wilgotności do dolnej granicy wilgotności roboczej. Celowe jest zastępowanie części lub całości pyłu węgla kamiennego mniej toksycznymi substancjami wydzielającymi węgiel błyszczący pod warunkiem, że zamiennik będzie spełniał wszystkie funkcje realizowane przez pył węglowy [6,7]. Przy użyciu procesu cold box, w którym stosuje się pochodne fenolu i izocyjanian, a utwardzaczem (katalizatorem) jest amina wykonuje się nadal 57% rdzeni [8]. Poszukiwane są sposoby zmniejszenia szkodliwości stosowanych w tym procesie mas. Przykładem jest opracowana modyfikacja procesu, określona nazwą cold box 96 [9], a także stopniowe zmniejszanie dodatku spoiwa i zużycia katalizatora oraz zmniejszenie w spoiwie zawartości wolnego fenolu i formaldehydu [8].

W grupie mas ze spoiwami organicznymi zdecydowanie najkorzystniejsze pod względem emisji WWA są masy z żywicami mocznikowo-furfurylowymi np. masa z żywicą: furtolit 1031, furtolit FM 090, karbafur Z1B. Ta ostatnia z powodu dużej ilości gazów toksycznych zaliczana jest jednak do grupy mas bardzo toksycznych.

W grupie mas z nieorganicznymi materiałami wiążącymi masa ze szkłem wodnym nie emituje węglowodorów aromatycznych. Wartość wskaźnika szkodliwości sumarycznej wyznaczona – w oparciu o wydzielający się w dużej ilości jedyny składnik szkodliwy: tlenek węgla – kwalifikuje tę masę do grupy mas średnio szkodliwych.

Wydzielanie się WWA z mas formierskich i rdzeniowych, w tym również BaP w każdym przypadku pogarsza jakość masy w aspekcie ekologicznym.

Obecność w zużytych masach formierskich szczególnie niebezpiecznych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych uświadamia, że istotnym elementem w ekologicznej ocenie mas formierskich i rdzeniowych powinna być również charakterystyka szkodliwości mas zużytych. Zagadnienie to będzie przedmiotem dalszych badań autorów.

Literatura

1. Masy formierskie o zmniejszonej szkodliwości dla otoczenia. PB nr 7 0010 91 01 KBN. Kierownik projektu: J. L. Lewandowski. (zakończony w 1993 r)

2. Lewandowski J.L., SolarSKI W., KilarSKa M., Zawada J. : Klassifikation der Form – und Kernsande in Hinsicht auf die Toxizität. Przegląd Odlewnictwa 44, 1994, nr 4, s.115
3. SolarSKI W. : Identyfikacja WWA w zużytych masach formierskich metodą HPLC. Mat. II Międzynarodowej Konf. Nowoczesne Technologie Odlewnicze – Ochrona Środowiska. Kraków 3-5 września 1997, s.118
4. SolarSKI W., Zawada J., Lewandowski J. L. : Znaczenie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych dla oceny toksyczności mas formierskich . Przegląd Odlewnictwa 47, 1997, nr 7-8, s.234
5. Lewandowski J.L., SolarSKI W., Zawada J. : Wpływ pyłu węgla kamiennego na toksyczność masy klasycznej. Przegląd Odlewnictwa 48, 1998, nr 10, s.323
6. Lewandowski J.L., SolarSKI W., Zawada J. : Znaczenie pyłu węgla kamiennego w wilgotnej masie klasycznej dla szkodliwości dla otoczenia. Przegląd Odlewnictwa 49, 1999, nr 10, s.378
7. Lewandowski J.L. : Tworzywa na formy odlewnicze. Kraków 1997, wydawnictwo "Akapit"
8. Tilch W. : GIFA 99 – Form – und Kernherstellung mit chemisch gebundenen Formstoffen. Giesserei 86, 1999, nr 10, s.31
9. Ladegourdie G., Loechte K., Shuh W.: Cold Box 96 – the new environmentally friendly cold box binder system. Foundry Trade Journal, 1997, October, s.434

Recenzent: prof. dr hab. Mariusz Holtzer