

**AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica  
w Krakowie**

**OCENA SZKODLIWOŚCI MATERIAŁÓW  
WIĄŻĄCYCH STOSOWANYCH DO  
MAS FORMIERSKICH I RDZENIOWYCH  
NOWEJ GENERACJI**

Pod redakcją:

Prof. dr hab. Mariusz Holtzer

Dr hab. inż. Rafał Dańko

Autorzy:

Prof. dr hab. Mariusz Holtzer

Dr hab. inż. Rafał Dańko

Prof. dr hab. inż. Józef Dańko

Mgr inż. Michał Kubecki

Dr inż. Sylwia Żymankowska-Kumon

Dr inż. Artur Bobrowski

Dr inż. Waldemar Śpiewok

Kraków 2013



WYDAWNICTWO NAUKOWE  
AKAPIT

MONOGRAFIA WYKONANA W RAMACH PROJEKTU BADAWCZO-ROZWOJOWEGO  
PT.: „OCENA SZKODLIWOŚCI MATERIAŁÓW STOSOWANYCH W ODLEWNICTWIE  
PODDANYCH DZIAŁANIU WYSOKIEJ TEMPERATURY W CELU ZMNIEJSZENIA  
ZANIECZYSZCZENIA ŚRODOWISKA I POPRAWY WARUNKÓW PRACY”.

PROJEKT NR 07-0016-10/2010 BYŁ DOFINANSOWANY PRZEZ NARODOWE CENTRUM  
BADAŃ I ROZWOJU.

OKRES REALIZACJI 01.10.2010 – 31.03.2013.

KIEROWNIK PROJEKTU: PROF. DR HAB. MARIUSZ HOLTZER.

RECENZENCI:

PROF. DR HAB. INŻ. ANDRZEJ BALIŃSKI

PROF. DR HAB. INŻ. ADAM BYDAŁEK

© COPYRIGHT BY WYDAWNICTWO NAUKOWE AKAPIT, KRAKÓW 2013

PRINTED IN POLAND

**ISBN 978-83-63663-19-3**

DRUK:

---



WYDAWNICTWO NAUKOWE „AKAPIT”, KRAKÓW

TEL. 608 024 572; TEL./FAX (012) 280-71-51;

WWW.AKAPIT.KRAKÓW.PL; E-MAIL: WN@AKAPIT.KRAKOW.PL

## SPIS TREŚCI

Wstęp .....	6
<b>1. Kryteria oceny szkodliwości substancji stosowanych w przemyśle odlewniczym.....</b>	<b>9</b>
1.1. Lista EPA US 189 substancji szkodliwych dla zdrowia i życia człowieka.....	9
1.2. Szkodliwość substancji chemicznych w środowisku pracy (NDS, NDSCH, NDSP).....	31
1.3. Związki z grupy BTEX – charakterystyka, budowa i właściwości .....	37
1.4. Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) – charakterystyka, budowa i właściwości.....	41
1.5. Dioksyny (PCDD) i furany (PCDF) – charakterystyka, budowa i właściwości.....	45
1.6. Wymywalność składników mas do środowiska .....	51
1.7. Zużyte masy formierskie i rdzeniowe oraz sposoby postępowania z nimi – proces regeneracji.....	55
1.7.1. Zagospodarowanie i metody postępowania z masą użytą kierowaną do ponownego wykorzystania w odlewnictwie.....	56
1.7.2. Czynniki decydujące o regenerowalności zużytych mas formierskich .....	58
1.7.2.1. Regeneracja mokra.....	60
1.7.2.1. Suche metody regeneracji .....	62
1.7.3. Elementarne operacje suchej regeneracji mechanicznej i pneumatycznej .....	62
1.7.4. Klasyfikacja urządzeń do regeneracji mechanicznej i pneumatycznej.....	65
1.7.5. Przykładowe urządzenia do regeneracji mechanicznej i pneumatycznej.....	66
1.7.5.1. Regenerator wibracyjny .....	66
1.7.5.2. Regenerator pneumatyczny .....	68
1.7.5.3. Regenerator odśrodkowy.....	70
1.7.6. Regeneracja termiczna.....	71
1.7.7. Regeneracja kombinowana.....	74
1.8. Metody oceny regeneratu .....	75

1.8.1. Metody instrumentalne .....	76
1.8.2. Metody ruchowe .....	77
<b>2. Metodyka badań i stosowana aparatura .....</b>	<b>81</b>
2.1. Badane materiały wiążące .....	81
2.2. Badania termicznego rozkładu spoiw organicznych w skali laboratoryjnej.....	81
2.2.1. Oznaczanie związków z grupy BTEX.....	83
2.2.2. Oznaczanie związków z grupy WWA.....	84
2.3. Badania emisji gazów w skali półtechnicznej .....	85
2.4. Pomiary emisji gazów z grupy BTEX i WWA w warunkach przemysłowych .....	90
2.5. Metodyka badań regeneracji masy zużytej.....	98
2.5.1. Zakres i metody badania stopnia regeneracji mas zużytych.....	98
2.5.2. Badania regenerowalności mas zużytych w aparacie testowym AT-2 .....	99
2.5.3. Badania regeneracji masy zużytej w prototypowym regeneratorze wibracyjnym REGMAS.....	101
<b>3. Wyniki badań mas formierskich i rdzeniowych w aspekcie ich szkodliwości .....</b>	<b>105</b>
3.1. Ogólna charakterystyka mas i ich podział .....	105
3.2. Masy z żywicami syntetycznymi .....	105
3.2.1. Masy z żywicami utwardzanymi w temperaturze otoczenia....	107
3.2.1.1. Żywica 1 .....	107
3.2.1.2. Żywica 2 .....	111
3.2.1.3. Żywica 3 .....	121
3.2.1.4. Żywica 4 .....	137
3.2.1.5. Żywica 5 .....	151
3.2.1.6. Żywica 6 .....	155
3.2.1.7. Żywica 7 .....	161
3.2.1.8. Żywica 8 .....	173
3.2.1.9. Żywica 9 .....	181
3.2.1.10. Żywica 10 .....	187
3.2.1.11. Żywica 11 .....	193
3.2.1.12. Żywica 12 .....	207
3.2.1.13. Żywica 13 .....	211
3.2.1.14. Żywica 14 .....	223

3.2.1.15. Żywica 15 .....	231
3.2.2. Masy z żywicami utwardzanymi czynnikiem gazowym .....	243
3.2.2.1. Żywica 16 .....	243
3.2.2.2. Żywica 17 .....	247
3.2.2.3. Żywica 18 .....	251
3.2.2.4. Żywica 19 .....	257
3.2.2.5. Żywica 20 .....	261
3.2.2.6. Żywica 21 .....	271
3.2.3. Masy z żywicami utwardzanymi w wysokiej temperaturze.....	275
3.2.3.1. Żywica 22 .....	275
3.2.3.2. Żywica 23 .....	279
3.2.4. Literatura .....	283
3.3. Masy z bentonitem.....	285
3.3.1. Masa z nośnikiem węgla błyszczącego 1 .....	285
3.3.2. Masa z nośnikiem węgla błyszczącego 2 .....	293
3.3.3. Masa z nośnikiem węgla błyszczącego 3 .....	297
3.3.4. Masa z nośnikiem węgla błyszczącego 4 .....	299
3.3.5. Literatura .....	300
3.4. Masy ze spoiwami nieorganicznymi .....	303
3.4.1. Spoiwo 24.....	303

## WSTĘP

Zaostrzające się europejskie i światowe przepisy w zakresie ochrony środowiska oraz naciski społeczne zmuszają do stosowania coraz bardziej przyjaznych dla środowiska materiałów. Dotyczy to również przemysłu odlewniczego, który w znacznym stopniu wykorzystuje produkty przemysłu chemicznego, głównie jako spoiwa w technologiach form i rdzeni odlewniczych. Oddziaływanie wysokiej temperatury ciekłego metalu na te produkty skutkuje tworzeniem się wielu związków, głównie organicznych (benzen, toluen, etylobenzen i ksyleny oraz z grupy wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych WWA), które stwarzają zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi oraz wykazują często działanie rakotwórcze. Wymienionym grupom związków często towarzyszą inne, wysoce niebezpieczne, które zależności od stosowanych materiałów wiążących mogą zawierać fenol, formaldehyd, alkohol furfurylowy oraz styren.

Opracowanie obejmuje swoim zakresem jedynie spoiwa i substancje wiążące stosowane do mas formierskich i rdzeniowych, które należą do dominującej grupy substancji chemicznych zawierających lub mogących tworzyć potencjalnie niebezpieczne związki w trakcie realizowanych w odlewnictwie technologii. Inne związki chemiczne, stosowane w odlewnictwie w znacznie mniejszej skali, które mogą stanowić zagrożenia to: woski odlewnicze, powłoki ochronne na kokile, substancje żużlotwórcze, szczególnie te stosowane przy przetapianiu stopów miedzi i aluminium.

Niniejsze opracowanie o charakterze monograficznym powstało jako efekt badań prowadzonych w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, Wydział Odlewnictwa w ramach projektu rozwojowego pt. "Ocena szkodliwości materiałów stosowanych w odlewnictwie poddanych działaniu wysokiej temperatury w celu zmniejszenia zanieczyszczenia środowiska i poprawy warunków pracy" finansowanego przez NCBiR w latach 2010 - 2013 (projekt nr 07-016-10/2010).

Prezentowane opracowanie koncentruje się głównie na ocenie materiałów wiążących pochodzących od różnych producentów, którzy w materiałach ofertowych eksponują przede wszystkim te właściwości, które decydują o walorach technicznych i wymaganych procedurach technologicznych związanych z ich stosowaniem. Brak w materiałach źródłowych charakterystyki oddziaływania stosowanych środków wiążących poddanych działaniu wysokiej temperatury na środowisko pracy oraz na otoczenie stwarza poważną lukę informacyjną, utrudniającą racjonalny i optymalny dobór technologii formierskich również z uwzględnieniem oceny ich szkodliwości. Dla pełnej i jednoznacznej charakterystyki ocenianego materiału wiążącego wskazane byłoby podanie zarówno nazwy badanego tworzywa, jak również nazwy jego producenta. Podjęte w tym aspekcie działania zespołu badawczego nie znalazły na razie aprobaty ze strony producentów odnośnie do prezentowania wyników badań

dotyczących szkodliwości badanych spoiw, z pozytywnym wyjątkiem firm ASK Chemical i ZGM Zębiec, co zostało zaznaczone w opracowaniu.

Warto podkreślić, że wiedza o rodzaju i skali potencjalnych zagrożeń występujących przy stosowaniu w praktyce istniejących i stale modyfikowanych materiałów wiążących jest niezbędna dla stymulacji co najmniej trzech kategorii aktywności środowisk uczestniczących w "cyklu życia" tych materiałów, a mianowicie:

- odlewni, jako bezpośrednich użytkowników materiałów,
- służb odpowiedzialnych za politykę ochrony środowiska,
- producentów spoiw formierskich i procedur ich stosowania.

Dla odlewni, wiedza uzyskana o szkodliwości danych materiałów wiążących wcale nie oznacza konieczności z ich rezygnacji, zwłaszcza gdy warunkuje otrzymanie odlewów o wysokiej jakości. Walory technologiczne takich materiałów oraz nieodzowność ich stosowania mogą natomiast być czynnikiem takiej modyfikacji procesu technologicznego, która zmniejsza zagrożenia podczas konwersji spoiw zachodzących w wysokiej temperaturze, a także sprzyjać racjonalnej gospodarce świeżymi i zużytymi materiałami formierskimi.

Pełna informacja dla producentów spoiw powinna stanowić argumentację do prac badawczo-rozwojowych poszukujących nowych tworzyw zachowujących wysokie właściwości użytkowe przy stale zmniejszającym się poziomie zagrożenia związanym z ich stosowaniem oraz recyklingiem (tzw. environmental friendly).

Trzeba podkreślić także znaczenie takiej informacji dla służb odpowiedzialnych za politykę ochrony środowiska, która powinna być podstawą do opracowania odpowiednich procedur technologicznych, warunków zagospodarowania odpadów, odpowiedniej ochrony pracowników i otaczającego środowiska.

Autorzy poczuwają się do wyrażenia podziękowania szeregu specjalistom, nie wymienionym w zespole autorów monografii, których wkład do realizacji projektu zasługuje na podkreślenie i uznanie.

Uzyskanie tak dużej liczby wyników oraz przebadanie bardzo szerokiej gamy wyrobów stosowanych w przemyśle odlewniczym, było możliwe dzięki efektywnej współpracy z Instytutem Metalurgii Żelaza w Gliwicach, a szczególnie zespołu pod kierownictwem Pani Dr Grażyny Stankiewicz.

W pracach eksperymentalnych dodatkowo brali udział: dr inż. Wojciech Solarski, dr Beata Grabowska, mgr inż. Adam Sroczyński i mgr inż. Mateusz Skrzyński.

Analizy WWA wykonywane były m.in. w Instytucie Metalurgii Żelaza w Gliwicach oraz w Laboratorium Analiz Śladowych Instytutu Chemii i Technologii Nieorganicznej Politechniki Krakowskiej. Analizy BTEX wykonywane były w Akademii Górniczo - Hutniczej, oraz w Instytucie Metalurgii Żelaza w Gliwicach.

Natomiast testy wymywalności w akredytowanym laboratorium Wojewódzkiego Inspektoratu Ochrony Środowiska w Krakowie.

Badania procesu regeneracji zużytych mas oraz właściwości technologicznych mas wykonano w Wydziale Odlewnictwa AGH, gdzie również wykonano widma FTIR badanych spoiw.