

**BADANIA LABORATORYJNE MINIMALIZACJI EMISJI
ZAPACHOWYCH ZANIECZYSZCZEŃ ORGANICZNYCH
WYDZIELANYCH PODCZAS ZGAZOWYWANIA MODELI
STYROPIANOWYCH**

**LABORATORY TESTS TO MINIMISE ODORIFEROUS
EMISSIONS OF ORGANIC POLLUTANTS DURING
GASIFICATION OF POLYSTYRENE PATTERNS**

*Katarzyna Perszewska, Janusz Faber, Maria Żmudzińska, Zbigniew Maniowski,
Zdzisław Żółkiewicz*

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

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań dotyczących wydzielania się związków chemicznych o nieprzyjemnym zapachu podczas ogrzewania styropianowych modeli odlewniczych oraz rozwiązanie zmierzające do zmniejszenia ich odczuwania w środowisku. Badania prowadzono przy użyciu tzw. elektronicznego nosa. Na podstawie otrzymanych wyników wykazano skuteczność zastosowanego sposobu redukcji odorów.

Słowa kluczowe: odory, styropianowe modele odlewnicze, nos elektroniczny

Abstract

The article presents the results of research on the emission of chemical compounds with an unpleasant odour during heating of polystyrene patterns and a solution for reducing their perception in the environment. Studies were carried out using an electronic nose. The efficiency of odour-reducing method was determined.

Key words: odour, polystyrene patterns, electronic nose

Wstęp

Rosnąca świadomość ekologiczna, jak również troska o zdrowie i bezpieczeństwo pracowników narażonych na oddziaływanie substancji szkodliwych powoduje, że prowadzonych jest coraz więcej badań dotyczących identyfikacji toksycznych związków chemicznych występujących w powietrzu atmosferycznym. Badania takie umożliwiają m.in. monitoring ilości wydzielających się związków, a dzięki temu tworzenie skutecznych metod ograniczania ich rozprzestrzeniania się oraz oddziaływania na ludzi i środowisko.

Produkcja odlewów wiąże się przede wszystkim z emisją szkodliwych zanieczyszczeń pyłowych, gazowych oraz odpadów. W jej trakcie wydzielają się często także związki zapachowe. Geograficzne położenie zakładów produkcyjnych w pobliżu obszarów zamieszkałych przez ludzi prowadzi do większej wrażliwości mieszkańców na takie czynniki jak hałas, dym, a niekiedy przede wszystkim – zapach [1].

W świetle obowiązujących przepisów nieprzyjemne zapachy, czyli tzw. „odory”^{*} nie są uważane za czynniki szkodliwe, a jedynie uciążliwe dla ludzi i otoczenia, stąd brak jest też kryteriów określających je zarówno jakościowo, jak i ilościowo. Aktualne rozporządzenia dotyczące obecności substancji toksycznych i dopuszczalnych wielkości ich stężeń w powietrzu odnoszą się albo do zanieczyszczeń powietrza emitowanych przez przemysł lub komunikację (rozporządzenie Ministra Środowiska z 2008 r. w sprawie dopuszczalnych poziomów niektórych substancji w powietrzu, alarmowych poziomów niektórych substancji w powietrzu oraz marginesów tolerancji dla dopuszczalnych poziomów niektórych substancji, rozporządzenie w sprawie oceny poziomów substancji w powietrzu – Dz. U. z 2008 r. Nr 47 poz. 281), albo występujących na stanowiskach pracy (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. z 2002 r. Nr 217 poz. 1833, z późniejszymi zmianami – Dz. U. z 2005 r. Nr 212 poz. 1769, Dz. U. z 2007 r. Nr 161 poz. 1142, Dz. U. z 2009 r. Nr 105 poz. 873, Dz. U. z 2010 r. Nr 141 poz. 950).

W powyższych przypadkach funkcjonujące regulacje prawne stwarzają odpowiednim służbom inspekcyjnym i władzom możliwość skutecznego wpływania na zachowanie odpowiednich i bezpiecznych dla społeczności lokalnej lub pracowników standardów środowiska. Jednak w przypadku emisji nieprzyjemnych i często szkodliwych związków zapachowych, nie powstała do tej pory zapowiadana od wielu lat „ustawa odorowa”, a w połowie 2010 r. prace nad aktami prawnymi w tym zakresie zostały zawieszono. Kontrola zapachów w odlewni jest stosunkowo nową dziedziną monitorowania środowiska, ale coraz częściej wymaganą przez wiele społeczności i lokalną administrację w krajach o wysokiej świadomości ekologicznej [3].

Do oznaczania stężenia związków zapachowych w powietrzu stosowane są metody:

- olfaktometria dynamiczna zgodnie z normą PN-EN 13725:2007 Jakość powietrza – Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej [4];
- chromatograficzna z wykorzystaniem „nosa elektronicznego”.

Do analizy mieszanin substancji odorotwórczych szczególnie dobrze nadaje się chromatografia gazowa. Dzięki postępowi technicznemu produkowane są obecnie

^{*} w języku potocznym „odór” oznacza bardzo nieprzyjemne wrażenie węchowe, w inżynierii środowiska coraz częściej słowem tym określamy „zapach”, zgodnie z łacińskim źródłosłowem: *odor* – niemiły zapach [2]

przenośne, wysokoczułe chromatografy gazowe pozwalające praktycznie na analizę pobieranych próbek zapachów w czasie rzeczywistym i śledzenie ich rozprzestrzeniania się wokół źródła [5].

Podczas prowadzenia prac wykorzystano własne doświadczenia w prowadzeniu badań odorów za pomocą „elektronicznego nosa”. Przyrząd ten jest alternatywnym rozwiązaniem w dziedzinie pomiarów węchowych próbek powietrza. W połączeniu z komputerowym systemem rozpoznawania umożliwia bardziej obiektywną analizę sensoryczną [6]. Dotychczasowe badania prowadzone z wykorzystaniem tej aparatury wykazały jej przewagę nad metodą olfaktometrii dynamicznej w prowadzeniu badań w zakresie odorymetrii, ponieważ urządzenie pozwala na identyfikację substancji wchodzących w skład zapachu. Duża mobilność urządzenia oraz szybka (pomiar praktycznie w czasie rzeczywistym, do 10 sekund) identyfikacja mieszanin związków chemicznych w zakresie ppb, a nawet ppt zapewniają wysoką efektywność badań [7].

W niniejszej pracy badano związki zapachowe powstające wskutek rozkładu termicznego modeli styropianowych. Polistyren, z którego produkowany jest styropian, wykorzystywany jest na szeroką skalę do produkcji opakowań (46%), w przemyśle elektronicznym (15%) i do produkcji sprzętu gospodarstwa domowego [8].

Metody badań

Badania rozkładu termicznego modelu styropianowego przeprowadzono w skali laboratoryjnej w temperaturze: 500, 800, 1000 i 1150°C, w Laboratorium Ochrony Środowiska Instytutu Odlewnictwa. Destrukcję badanej próbki styropianu wykonano w piecu oporowym typ PR-45/1200MF (rys. 1), wyposażonym w mikroprocesorowy regulator temperatury o działaniu ciągłym. Wprowadzenie odważonej próbki styropianu, o masie 0,1 g w łódeczce ceramicznej, do pieca odbywało się za pomocą popychacza uruchamiającego pierścieniowym magnesem.



Rys. 1. Schemat aparatury pomiarowej

Fig. 1. Schematic diagram of measuring apparatus

Emitowane podczas rozkładu termicznego związki zapachowe analizowano urządzeniem zNose Model 4300 Ultra-Fast GC Analyzer (rys. 2). Jest to przenośny chromatograf gazowy znajdujący zastosowanie w nowoczesnych technikach analitycznych, pozwalający na szybką analizę związków zapachowych. Detektor Sound Acoustic Wave (SAW) „nosa elektronicznego”, którym jest kryształ kwarcowy pokryty powłokami polimerowymi, adsorbuje określone odoranty w zależności od ich powinowactwa do mate-

riału powłoki. Wywołuje to wzrost masy kryształu i zmianę częstości drgań, co jest rejestrowane przez układ pomiarowy aparatu. Szerokie możliwości zastosowania (przemysł chemiczny, spożywczy, kryminalistyka, ochrona środowiska), poziom wykrywalności związków zapachowych w zakresie ppm i ppb, a nawet ppt oraz analiza zapachu w ciągu 10 sekund zapewniają uzyskanie bardziej obiektywnych wyników niż w przypadku stosowania tradycyjnych metod identyfikacji zapachów (olfaktometria dynamiczna).

Pomiary prowadzone były porównawczo, w stosunku do substancji wzorcowych, a wyniki odnoszone do danych zawartych w bibliotece wzorców zawartych w oprogramowaniu urządzenia. Próbki były ważone każdorazowo przed włożeniem do pieca, a ich masa wynosiła 0,1 g. Badania emisji związków zapachowych przeprowadzono w dwóch seriach pomiarowych. Pierwsza seria badań (tab. 1, tab. 2) obejmowała identyfikację odorantów wydzielających się z badanego modelu styropianowego. Próby prowadzono w atmosferze powietrza w temperaturze: 500, 800, 1000 i 1150°C (próbki IS1, IS2, IS3, IS4). W drugiej serii badań (tab. 3) przeprowadzono próby ograniczenia emisji zanieczyszczeń poprzez zastosowanie adsorpcji w warstwie węgla aktywnego (próbki IIS1, IIS2). W tym przypadku destrukcję modelu styropianowego prowadzono w temperaturze 1150°C z uwagi na największą wydzielalność związków zapachowych. Próbki spalano w atmosferze CO₂ w celu zminimalizowania procesu utleniania się związków zapachowych. W obu seriach przepływ gazów był naturalny.



Rys. 2. zNose Model 4300 Ultra-FastGC Analyzer

Fig. 2. zNose Model 4300 Ultra-FastGC Analyzer

Warunki temperaturowe wypalania modelu styropianowego (500, 800, 1000 i 1150°C) umożliwiły ocenę zmiany wielkości emisji związków zapachowych ze wzrostem temperatury. Maksymalną temperaturę (1150°C) wypalania modelu styropianowego wytypowano na podstawie wcześniejszych badań przy użyciu nosa elektronicznego. Analizy związków zapachowych prowadzono tak, aby nie dopuścić do zanieczyszczenia detektora [9]. Natomiast minimalne temperatury wypalania określono na 500 i 800°C, ponieważ polistyren ulega degradacji termicznej począwszy od temperatury 350°C [11]. W obu seriach próbki wkładano do pieca po osiągnięciu żądanej temperatury. Wydzielalność związków zapachowych mierzono w ciągu 5 sekund od momentu wprowadzenia próbek do pieca. Cykl pomiarowy trwał około 1 min:

- 10 s – pobór próby za pomocą e-nosa, cykl pracy pompki;
- 3 s – eliminacja zakłóceń i błędnych pików;

- 10 s – analiza chromatograficzna próbki (adsorpcja na syfonie, transport przy użyciu helu na kolumnę, detekcja na kryształ SAW);
- 30 s – regeneracja detektora;
- 7 s – zapisywanie danych, regulacja ustawień.

Cykle powtarzano do momentu, aż stężenia identyfikowanych związków osiągały wartości bliskie zeru. Ilość cykli pomiarowych wynosiła od 3 do 5 (w zależności od zadanej temperatury wypalania). W przypadku wysokiej temperatury (1000 i 1150°C) prowadzono po 3 cykle z uwagi na szybki proces spalania próbki. W niskiej temperaturze (500, 800°C) modele styropianowe spalały się dłużej, co umożliwiało przeprowadzenie nawet 5 cykli pomiarowych. W tabeli 1 uwzględniono wyniki z tego cyklu pomiarowego, w którym osiągnięte stężenia wydzielających się związków zapachowych były najwyższe.

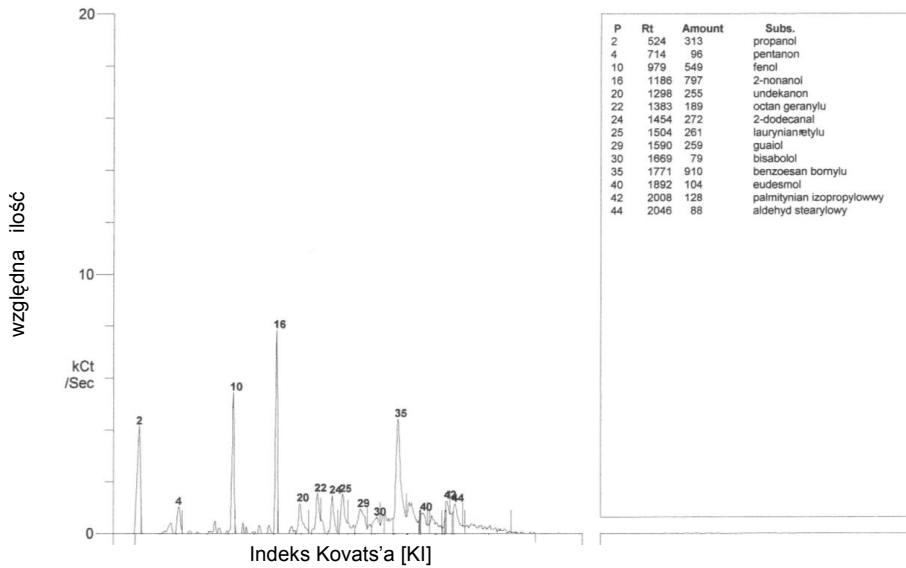
Dyskusja wyników

Stężenia wykrytych związków zapachowych są wyrażone w jednostkach Cts (jednostka umowna, stosowana w chromatografii z detektorem SAW do określenia względnej ilości powstających związków zapachowych). W przypadku dysponowania wzorcem chromatograficznym dla danego związku jednostki Cts można przeliczyć na stężenia wyrażane w ppm lub pg. Na podstawie wcześniej przeprowadzonych badań z użyciem tego modelu nosa elektronicznego stwierdzono, że wartości 300 Cts odpowiada próg wyczuwalności zapachu, 700 Cts – zapach wyraźny, 3000 Cts – intensywny, a powyżej 5000 Cts dokuczliwy.

Seria I

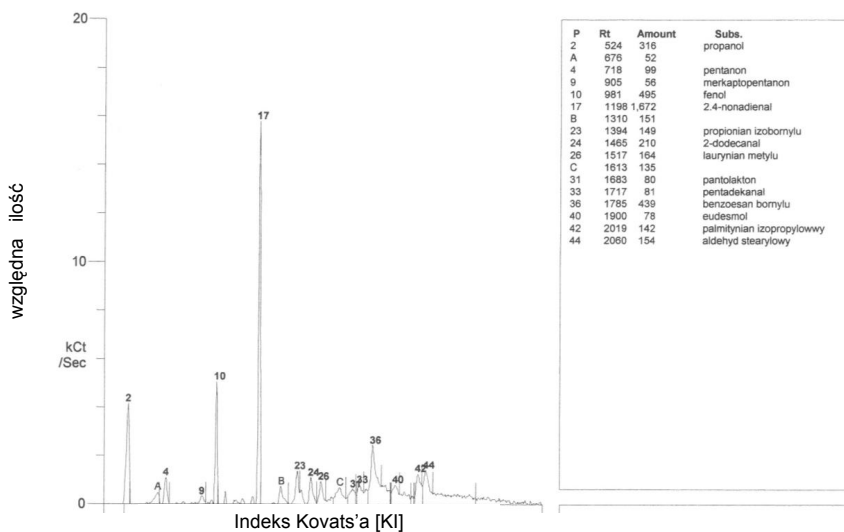
Na podstawie przeprowadzonych badań dokonano oceny jakości i ilości wydzielających się związków zapachowych podczas rozkładu termicznego modelu styropianowego w temperaturze: 500, 800, 1000 i 1150°C w atmosferze powietrza (próbki IS1, IS2, IS3, IS4).

Punktem odniesienia do analizy otrzymanych wyników były chromatogramy substancji wzorcowych. Na podstawie danych zawartych w bibliotece wzorców (zapisanych w programie urządzenia) przyporządkowano otrzymane na chromatogramie piki do odpowiednich związków. Poniżej zestawiono dwa przykładowe chromatogramy, na których znajdują się wykryte związki zapachowe.



Rys. 3. Chromatogram zawartości związków chemicznych wydzielających się w temperaturze 500°C

Fig. 3. Chromatogram of the content of chemical compounds emitted at 500°C



Rys. 4. Chromatogram zawartości związków chemicznych wydzielających się w temperaturze 1150°C

Fig. 4. Chromatogram of the content of chemical compounds emitted at 1150°C

Czasy retencji (w sekundach) wydzielających się związków chemicznych podawane są jako indeks Kovatsa [KI]. Jednostka ta określana jest wzorem:

$$KI = 100 \left[n + (N - n) \frac{\log(t'_{r(\text{oznaczany})}) - \log(t'_{r(n)})}{\log(t'_{r(N)}) - \log(t'_{r(n)})} \right]$$

gdzie: $t'_{r(\text{oznaczany})}$, $t'_{r(n)}$ i $t'_{r(N)}$ to zredukowane czasy retencji odpowiedniego analitu (oznaczanego) i n -alkanów otaczających pik analitu o n i N atomach węgla

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki analizy próbki gazów wydzielających się w atmosferze powietrza w temperaturze 500°C (minimalne stężenia związków), natomiast na rysunku 4 chromatogram próbki gazów wydzielających się w atmosferze powietrza w temperaturze 1150°C (maksymalne stężenia związków). Można zauważyć, że ilość wykrytych przez nos elektroniczny związków organicznych jest bardzo duża, jednak ich stężenia w większości przypadków są niskie. Do analizy wybrano jedynie te grupy odorów, których częstość występowania jest duża, a osiągnięte stężenia istotne ze względu na uciążliwość zapachową, jaką wywołują.

Podczas wypalania modelu styropianowego (próbki IS1, IS2, IS3, IS4) w różnych warunkach temperaturowych (tab. 1) związki chemiczne wydzielały się głównie w temperaturze 1000 i 1150°C. Szczególnie wysokie stężenia rzędu 700–1700 Cts zauważono w przypadku 2-nonanolu. Związek ten posiada charakterystyczny zapach woskowo-kwiatowy, jednak jego szkodliwość dla zdrowia jest mała. Powszechnie używany jest jako dodatek do środków zapachowych, ze względu na posiadanie charakterystycznego aromatu kwiatowo-owocowego. W temperaturze 500 i 800°C stężenia wydzielających się substancji są właściwie niewyczuwalne i mieszczą się w granicach 0–300 Cts.

Tabela 1. Zależności stężenia związków zapachowych od temperatury podczas wypalania modelu styropianowego (w atmosferze powietrza)

Table 1. Concentration of aromatic compounds vs temperature of polystyrene pattern burning out (in the atmosphere of air)

Nazwa związku chemicznego	Temperatura wypalania modelu styropianowego, °C			
	500	800	1000	1150
	Stężenia związków zapachowych (podane w jednostkach umownych Cts)			
	Próbka IS1	Próbka IS2	Próbka IS3	Próbka IS3
propanol	302	316	313	316
pentanon	123	87	96	99
fenol	55	69	549	495
2-nonanol	-	-	797	1 672
2-dodecanal	81	68	272	210
laurynian metylu	128	137	261	164
benzoesan bornylu	-	-	910	439
palmitynian izopropylowy	-	-	128	142
aldehyd stearylowy	-	-	88	154
propionian izobornylu	-	-	189	149

Tabela 2. Zapach zidentyfikowanych związków chemicznych

Table 2. The smell of identified chemical compounds

Lp.	Nazwa związku chemicznego	Zapach związku chemicznego
1.	propanol	alkoholowy, cierpki
2.	pentanon	eteryczny, owocowy
3.	fenol	ostry, fenolowy
4.	2-nonanol	kwiatowy, woskowy
5.	2-dodecanal	woskowy, słodki
6.	laurynian metylu	woskowy, kokosowy
7.	benzoesan bornylu	sosnowy, balsamiczny
8.	palmitynian izopropylowy	woskowy
9.	aldehyd stearylowy	oleisty, woskowy
10.	propionian izobornylu	owocowy, terpentynowy

Zidentyfikowane związki mają zapach woskowy, alkoholowy, owocowy a ich stężenia są nieduże, za wyjątkiem benzoesanu bornyłu i 2-nonanolu. Najbardziej uciążliwe zapachy pochodzą ze związków, takich jak: propanol, fenol czy propionian izobornyłu, jednak ich stężenia są minimalne i słabo wyczuwalne.

Seria II

Skład wydzielających się gazów pod kątem występowania w nich związków zapachowych badano pobierając próbki bezpośrednio u wylotu z pieca rurowego oraz po ich przejściu przez filtr z wypełnieniem z węgla aktywnego (próbki IIS1, IIS2).

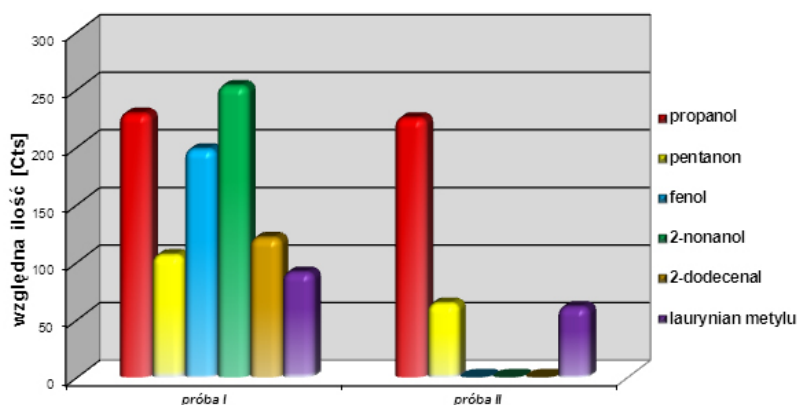
W tabeli 3 przedstawiono wyniki badań przeprowadzonych podczas wypalania modelu w temperaturze 1150°C w atmosferze CO₂. Na ich podstawie można stwierdzić, iż stężenia badanych w tych próbach związków po zastosowaniu filtra z węgla aktywnego maleją do wartości w przedziale 0–225 Cts (próba II).

Tabela 3. Stężenia związków zapachowych podczas wypalania modelu styropianowego bez użycia i z zastosowaniem węgla aktywnego w temperaturze 1150°C

Table 3. Concentration of aromatic compounds during burning out of polystyrene pattern with and without the use of active carbon at a temperature of 1150°C

Nazwa związku chemicznego	Stężenia związków zapachowych (podane w jednostkach umownych Cts)	
	bez filtra z węglem aktywnym w atmosferze CO ₂ (próbka IIS1)	z filtrem z węglem aktywnym w atmosferze CO ₂ (próbka IIS2)
	próba I	próba II
propanol	229	225
pentanon	106	64
fenol	198	-
2-nonanol	253	-
2-dodecenal	121	-
laurynian metylu	91	61
benzoesan bornyłu	-	-
palmitynian izopropylowy	-	-
aldehyd stearylowy	-	-
propionian izobornyłu	-	-

Porównanie stężeń oznaczonych związków zapachowych w próbach I i II dobrze obrazuje rysunek 5. Zaobserwowano adsorpcję większości substancji na zastosowanym filtrze.



Rys. 5. Zastosowanie węgla aktywnego w wypalaniu modelu styropianowego

Fig. 5. The use of active carbon in burning out of polystyrene pattern

Wnioski

Do identyfikacji organicznych związków zapachowych wydzielających się podczas destrukcji termicznej modelu styropianowego wykorzystano bazę danych zainstalowaną w nosie elektronicznym. Na podstawie uzyskanych wyników dokonano analizy porównawczej zidentyfikowanych związków z poszczególnych próbek.

Z uzyskanych danych pomiarowych wynika, że większość związków chemicznych wydzielających się ze spalania modelu styropianowego występuje w stosunkowo małych wartościach stężeń, przy czym uciążliwość zapachową powodują tylko dwa zidentyfikowane związki: 2-nonanol i benzoesan bornylu. Związki te są nietoksyczne, jednak ze względu na swoją charakterystyczną woń i relatywnie wysokie stężenie mogą być uciążliwe dla otoczenia. Wyższe wartości stężeń tych związków odnotowano podczas wypalania modelu w wysokiej temperaturze, jednak po zastosowaniu filtra z węgla aktywnego były one również minimalne.

Istnieje wiele metod minimalizowania, usuwania lub maskowania przykrych zapachów, jednak głównym ograniczeniem w ich stosowaniu są względy ekonomiczne. Proponowanym rozwiązaniem zmniejszenia zapachowej uciążliwości wydzielających się substancji w przypadku odlewania wyrobów z użyciem modeli styropianowych jest zastosowanie filtra z wkładem z węgla aktywnego, ponieważ stwierdzono znaczące zmniejszenie stężeń analizowanych związków zapachowych na wylocie filtra. Zaletą takiego sposobu minimalizowania uciążliwości dla otoczenia powodowanego przez przykre zapachy jest jego prostota. Wadą tej metody jest konieczność częstej wymiany filtra i problem powstających odpadów, co może się wiązać z kosztami wynikającymi z opłat środowiskowych. W przypadku niskich stężeń wydzielających się związków zapachowych wystarczy zastosować odpowiednio wydajną wentylację pomieszczeń, w których będą prowadzone badania lub produkcja z użyciem modeli styropianowych.

Podziękowania

Publikację opracowano na podstawie wyników realizacji projektu badawczego Nr N N507 270736 pt.: „Wpływ własności materiałów modelowych i formierskich na przebieg procesu odlewania w metodzie modeli gazowywanych”.

Literatura

1. Serghini A., Bieda S.: *Redukcja emisji gazów poprzez zastosowanie nowej generacji spoiw organicznych w odlewniach*. VI Konferencja Odlewnicza TECHNICAL 2003.
2. Kośmider J., Mazur-Chrzanowska B., Wyszyński B.: *Odory*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2002.
3. Holtzer M., Kargulewicz I., Grabowska B.: *Nieprzyjemne zapachy w odlewni – kontrola i sposoby ich usuwania*, [w:] III [Trzeci] Polski Kongres Odlewnictwa: *Polskie odlewnictwo w zintegrowanej Europie*, Warszawa, 13–14 października 2000: zbiór materiałów, red. Marcin Perzyk, Andrzej Kochański, Zakład Odlewnictwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2001. Publikacja zawiera także referaty XXV Sympozjum Naukowo-Technicznego Zakładu Odlewnictwa Politechniki Warszawskiej.
4. PN-EN 13725:2007 Jakość powietrza – Oznaczanie stężenia zapachowego metodą olfaktometrii dynamicznej.
5. Faber J. i in.: *Identyfikacja zapachów z procesów odlewniczych przy użyciu e-nosa*. Archiwum Odlewnictwa, 2010, T. 10, nr 7/2, s. 39–42.
6. Faber J., Perszewska K.: *Nos elektroniczny jako narzędzie identyfikacji związków zapachowych*. Aura, 2009, nr 11, s. 12–14.
7. Staples E., Zeiger K.: *On-site Measurement of VOCs and Odors from Metal Casting. Operation Using an Ultra-Fast Gas Chromatograph, Electronic Sensor Technology*. Newbury Park, <http://www.estcal.com/TechPapers/Industrial/FoundryOdors.pdf>.
8. Krauze M., Trzeszczyński J., Dziecioł M.: *Wpływ temperatury i rodzaju atmosfery na rozkład termiczny polistyrenu*. Polimery, 2003, T. 48, nr 10, s. 701–708.
9. *Pomiary emisji związków zapachowych w technologii wytapianych modeli na Politechnice Rzeszowskiej im. Ignacego Łukaszczyka*. Praca nauk.-bad., Instytut Odlewnictwa, Kraków, 2010, zlec. 9936/35.
10. Sokołowski J., Marczewski M., Rokicki G.: *Recykling termiczno-katalityczny poliolefin i polistyrenu*. www.mos.gov.pl/gz/big/2009_07.

