

**IDENTYFIKACJA FAZ KRystalicznych KRZEMIONKI W PYŁACH
EMITOWANYCH Z ODLEWNI PIASKOWEJ
METODĄ PROSZKOWĄ DSH**

**IDENTIFICATION BY DSH POWDER METHOD OF CRYSTAL PHASES
OF SILICA IN DUST EMITTED FROM SAND FOUNDRY**

Janusz Faber, Maria Żmudzińska, Mariola Latała-Holtzer

*Instytut Odlewnictwa, Zespół Laboratoriów Badawczych, ul. Zakopiańska 73,
30-418 Kraków*

Streszczenie

Z uwagi na udokumentowany chorobotwórczy wpływ na zdrowie ludzkie pyłów zawierających krzemionkę krystaliczną podjęto próbę zidentyfikowania poszczególnych odmian polimorficznych krzemionki w próbkach pyłów emitowanych z odlewni stosującej formy piaskowe.

Identyfikację odmian polimorficznych SiO₂ (jakościowa analiza fazowa) przeprowadzono metodą dyfrakcji rentgenowskiej (metoda proszkowa Debye'a-Sherrera-Hulla [DSH]). *Próbki pobrano w otoczeniu wybranej odlewni, w różnych odległościach od źródła emisji.*

W pobranych próbkach pyłu opadającego i zawieszzonego zidentyfikowano nisko- i wysokotemperaturową odmianę SiO₂ oraz fazy metaliczne.

Słowa kluczowe: *krzemionka krystaliczna, metoda proszkowa DSH, pył, fazy metaliczne*

Abstract

In view of the documented pathogenic effect on human health of dust containing crystalline silica, an attempt has been made to identify different variations of polymorphic silica in samples of dust emitted from foundries using sand moulds.

The polymorphic variations of SiO₂ (qualitative phase analysis) were examined by the X-ray diffraction method (the Debye-Sherrer-Hull powder method [DSH]). *The samples were taken in a selected foundry at different distances from the source of emission.*

In the samples of falling and suspended dust, the low- and high-temperature variations of SiO₂ accompanied by metallic phases, were identified.

Keywords: *crystal silica, DSH powder method, dust, metallic phases*

Wstęp

W odlewnictwie głównym źródłem pyłów zawierających krzemionkę są odlewnie piaskowe, które używają mas formierskich i rdzeniowych sporządzanych na bazie piasku kwarcowego. Masy te stanowią mieszaninę piasku kwarcowego, bentonitu i wody, niekiedy z dodatkiem pyłu węglowego, jak również różnych spoiw organicznych lub nieorganicznych.

Po zalaniu formy ciekłym stopem odlewniczym jest ona chłodzona, a następnie wybijana. Wybita masa, w której piasek stanowi > 90% jest poddawana regeneracji i ponownie wykorzystywana w procesie technologicznym lub wywożona na składowisko.

Po wybicu z formy piaskowej odlewy są oczyszczane w różnego rodzaju oczyszczarkach, w których następuje usunięcie przylegających do nich resztek masy formierskiej. Operacja ta powoduje powstawanie znacznych ilości pyłów zawierających krzemionkę. Ponieważ są to warstwy przylegające bezpośrednio do odlewów, można się spodziewać, że wskutek oddziaływania wysokiej temperatury (powyżej 1000°C w przypadku odlewów ze stopu żelaza) w krzemionce zawartej w piasku kwarcowym stanowiącym ośnowę tych mas, będą zachodzić przemiany polimorficzne z utworzeniem różnych jej odmian.

Ilość i wielkość ziaren pyłów uwalnianych do atmosfery w tym procesie jest ściśle związana z obecnością, jakością i sprawnością filtrów lub innych urządzeń ochrony powietrza zainstalowanych w oczyszczarkach lub na stanowiskach oczyszczania odlewów. Z uwagi na chorobotwórcze właściwości pyłów zawierających krystaliczną krzemionkę [1, 2, 3], szczególnie istotne jest występowanie w nich krystalobalitu, który stwarza największe zagrożenie dla zdrowia.

Główne źródła emisji pyłów w odlewnictwie

W poniższej tabeli 1 zestawiono podstawowe operacje technologiczne w produkcji odlewów, które są źródłami emisji pyłów zawierających krzemionkę.

Tabela 1. Operacje technologiczne

Table 1. The successive stages of technological process

Produkcja odlewów	Miejsca powstawania pyłów
Transport i składowanie piasku	przenoszenie pneumatyczne
Przygotowanie masy formierskiej	mieszanie, transport
Formowanie	mieszanie, transport
Formowanie rdzeni	
Wytapialnia	wykładanie i docinanie materiałów ogniotrwałych (kadzie, piece)
Wybijanie odlewów	oddzielanie odlewów od masy formierskiej
Wykończalnia odlewów	śrutowanie, szlifowanie odlewów

Każdej z wyżej wymienionych operacji towarzyszy powstawanie pyłu zawierającego krzemionkę, która może występować w postaci krystalicznej, tj. w jednej ze swych odmian polimorficznych (kwarc, trydymit, krystobalit) lub bezpostaciowej (amorficznej, szklistej) [4].

Szklista krzemionka bezpostaciowa występuje w pyłach odlewniczych bardzo rzadko i w niewielkich ilościach, ponieważ temperatura topienia czystego SiO_2 wynosi ponad 1730°C i możliwości jej powstawania w procesach odlewniczych są bardzo ograniczone.

W pyłach powstających w odlewniach piaskowych dominuje krzemionka krystaliczna, a właściwie jej różne odmiany polimorficzne. Każda z nich krystalizuje w innym układzie krystalograficznym i posiada swoją odmianę nisko- i wysokotemperaturową.

Świeży formierski piasek kwarcowy dostarczany z kopalni zawiera praktycznie wyłącznie odmianę niskotemperaturową, α -kwarc (α -Q). Podczas dostarczania ciepła pochodzącego ze stygnących odlewów w warstwach masy przylegających bezpośrednio do odlewu zachodzą przemiany polimorficzne, w wyniku których α -kwarc w temperaturze 573°C przechodzi w β -kwarc (w sposób odwracalny), a następnie w α -trydymit (870°C) i w α -krystobalit (1470°C). Przemiany te są już nieodwracalne.

Trydymit, w zależności od ciśnienia i temperatury, występuje jeszcze w odmianie β i γ , a krystobalit w odmianie β .

Wszystkim ww. przemianom towarzyszy zmiana gęstości właściwej na mniejszą, występuje więc rozluźnienie sieci przestrzennej i zmiana objętości, przykładowo przemianie kwarcu w krystobalit towarzyszy łączny 16% przyrost objętości.

Przebudowy sieci przestrzennej połączone z jej zdefektowaniami i występującymi w ziarnach piasku spękaniami są przyczyną ich samoistnego rozkruszania się podczas kolejnych cykli technologicznych.

Samodestrukcyjność ziaren piasku zachodząca w wyniku przemian polimorficznych, które powodowane są powtarzającymi się cyklami produkcyjnymi jest istotnym źródłem powstawania pyłów krzemionkowych w odlewnictwie.

Najbardziej istotnym źródłem pyłów są operacje wybijania odlewów z form i ich oczyszczania, w których dochodzi także do mechanicznego niszczenia i rozdrabniania ziaren. Oczywiście oba te procesy nakładają się na siebie, przez co odlewnie piaskowe są istotnymi źródłami nie tylko pyłu całkowitego (opadającego), ale i zawieszonego (PM10).

Metody pomiarowe

Oznaczanie zawartości wolnej krzemionki krystalicznej w pyłach odbywa się jedną z dwóch metod referencyjnych - metodą spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni lub metodą kolorymetryczną, jednak żadna z nich nie pozwala na określenie udziału poszczególnych odmian polimorficznych kwarcu.

Identyfikację odmian polimorficznych kwarcu (jakościowa analiza fazowa) umożliwia badanie próbek metodami rentgenowskimi. Jedną z nich jest zastosowana do badań metoda proszkowa Debye'a-Sherrera-Hulla (DSH), która jest szeroko dostępna, prosta i szybka, a także względnie tania. Do jej wad należy relatywnie małą czułość oraz to, że wymaga dość znacznych ilości materiału badawczego (rzędu 100 mg), co w przypadku pozyskania odpowiedniej masy pyłu zawieszonego jest operacją długotrwałą i nie zawsze możliwą do przeprowadzenia. Możliwe jest także wykonywanie tą metodą oznaczeń ilo-

ściowych w oparciu o odpowiednio skalibrowane wzorce, z czego w tym przypadku nie korzystano.

Istnieją oczywiście również bardziej czułe metody rentgenograficzne, korzystające z minimalnych ilości próbek, jednak są bardzo drogie i pracochłonne, dlatego też do analizy fazowej zebranych próbek pyłu wykorzystano metodę DSH.

Pomiary

Poboru próbek pyłów dokonano w otoczeniu odlewni wykonującej odlewy żeliwne w masach z bentonitem, bez dodatku nośników węgla błyszczącego.

Próbki na odpowiednie sączki pobierano podczas normalnej pracy odlewni przy pomocy aspiratorów, które rozmieszczano na osi wiatru w dniach pogodnych, kiedy wiatr wiał od strony zakładu.

Stanowiska pomiarowe (9 szt.) zostały rozmieszczone w taki sposób, by w możliwie największym stopniu zobrazować wpływ odlewni piaskowej na otoczenie, przy jednoczesnej minimalizacji innych czynników zewnętrznych, takich jak emisja pyłu z drogi o dużym natężeniu ruchu kołowego.

Próby pobierano w okresach, kiedy wiatr wiał z kierunku północo-wschodniego, ponieważ wówczas były najkorzystniejsze warunki rozprzestrzeniania się emitowanych pyłów emitowanych z odlewni. Prędkość wiatru: około 3 m/s, bez opadów.

Jako punkt odniesienia - próbkę porównawczą (nr 1) - wybrano pył pobrany wewnątrz odlewni z okolic mieszarki, w której sporządzane są masy formierskie z udziałem piasku świeżego oraz bentonitu. Z pozostałych próbek 4 stanowiły próbki pyłu całkowitego oraz 5 pyłu zawieszzonego.

Wyniki pomiarów

Oznaczenie jakościowe składu mineralnego badanych próbek przeprowadzono rentgenograficznie metodą proszkową Debye'a-Sherrera-Hulla. Rentgenogramy wszystkich próbek zarejestrowano przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego Philips APD X'Pert PW 3020 stosując następujące parametry: promieniowanie $\text{CuK}\alpha$, refleksyjny monochromator grafitowy, napięcie lampy 35 kV, prąd lampy 30 mA, rejestracja krokowa: krok = $0.05^\circ 2\theta$, czas zliczania na 1 krok = 1 sekunda. W celu wyeliminowania wpływu czynników aparaturowych na intensywność linii analitycznych, przed każdą próbką regulowano I_0 względem standardowego preparatu kwarcowego.

Otrzymane z rentgenogramów wartości odległości międzypłaszczyznowych wykorzystano do identyfikacji faz mineralnych wchodzących w skład badanych próbek, w oparciu o dane zawarte w katalogu ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) i program komputerowy XRAYAN.

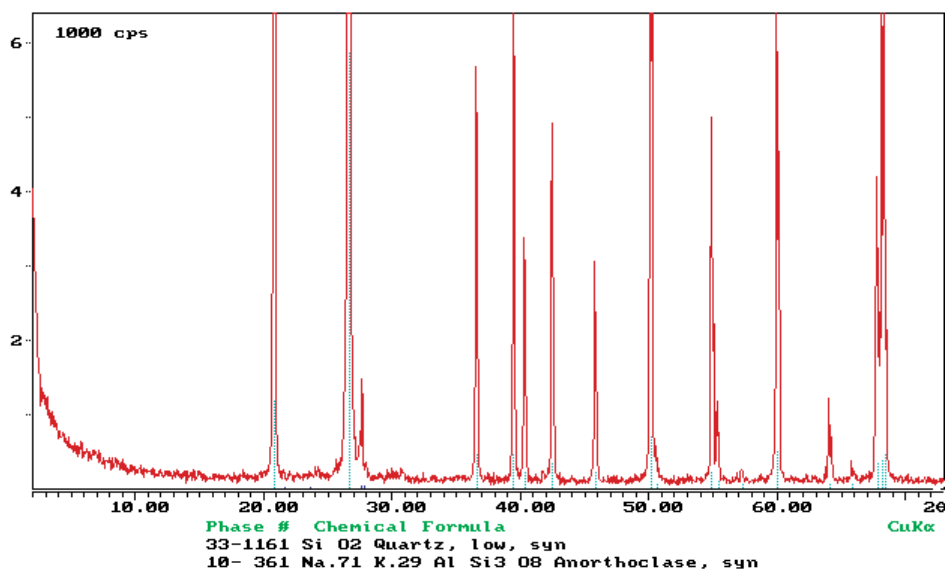
Na rysunkach 1–3 przedstawiono przykładowe rentgenogramy pyłów, a na fotografiach 1–2 mikroskopowy obraz pyłu całkowitego i zawieszzonego zatrzymanych na filtrach. Widoczne są ziarna krzemionki, a także nieregularne, błyszczące ziarna metaliczne.

Dodatkowo przeprowadzono również mikroanalizę punktową pyłu zawieszzonego. Wyniki analizy w punkcie nr 3 (fot. 2) przedstawiono na rysunkach 4.

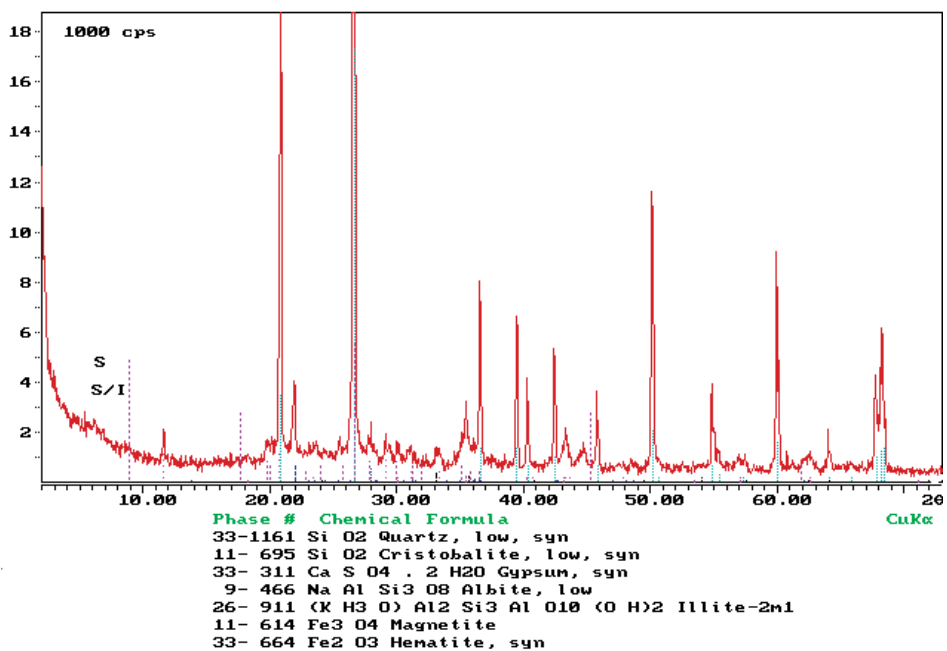
Tabela 2. Wyniki analizy jakościowej
Table 2. The results of qualitative analysis

Nr próbki	Rodzaj próbki	Fazy mineralne
1.	próbka odniesienia	<u>kwarc niskotemperaturowy</u> , plagioklaz
2.	pył całkowity	<u>kwarc niskotemperaturowy</u> , krystobalit , gips, plagioklaz, illit, magnetyt, hematyt, smektyt, minerał o strukturze mieszanopakietowej smektyt/illit (S/I)
3.	pył całkowity	<u>kwarc niskotemperaturowy</u> , krystobalit , plagioklaz
4.	pył całkowity	<u>kwarc niskotemperaturowy</u> , plagioklaz
5.	pył całkowity	magnetyt + fazy o strukturze magnetytu zawierające Cr, stal FeC, <u>kwarc niskotemperaturowy</u>
6.	pył zawieszony	magnetyt + fazy o strukturze magnetytu zawierające Cr, stal FeC
7.	pył zawieszony	magnetyt + fazy o strukturze magnetytu zawierające Cr, stal FeC, <u>kwarc niskotemperaturowy</u>
8.	pył zawieszony	magnetyt + fazy o strukturze magnetytu zawierające Cr, stal FeC
9.	pył zawieszony	magnetyt + fazy o strukturze magnetytu zawierające Cr, stal FeC, kwarc <u>niskotemperaturowy</u>
10.	pył zawieszony	magnetyt + fazy o strukturze magnetytu zawierające Cr, <u>kwarc niskotemperaturowy</u>

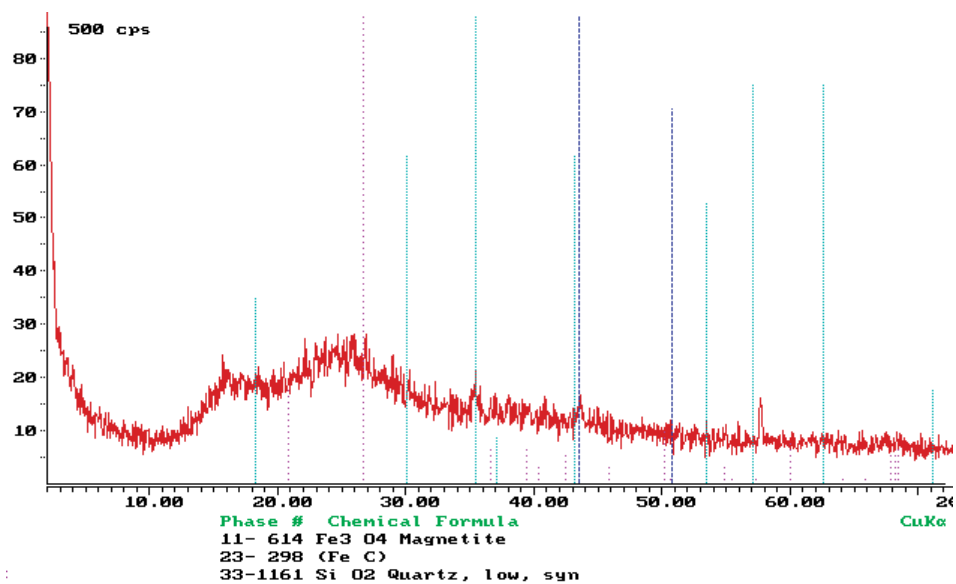
Uwaga: W przypadku próbek zabsorbowanych na filtrach do pyłu zawieszono ilość materiału była znikoma. Na rentgenogramach obserwowano bardzo słabe, pojedyncze piki dyfrakcyjne. Identyfikacja faz krystalicznych była bardzo utrudniona.



Rys. 1. Rentgenogram próbki odniesienia
 Fig. 1. X-ray photograph of reference sample

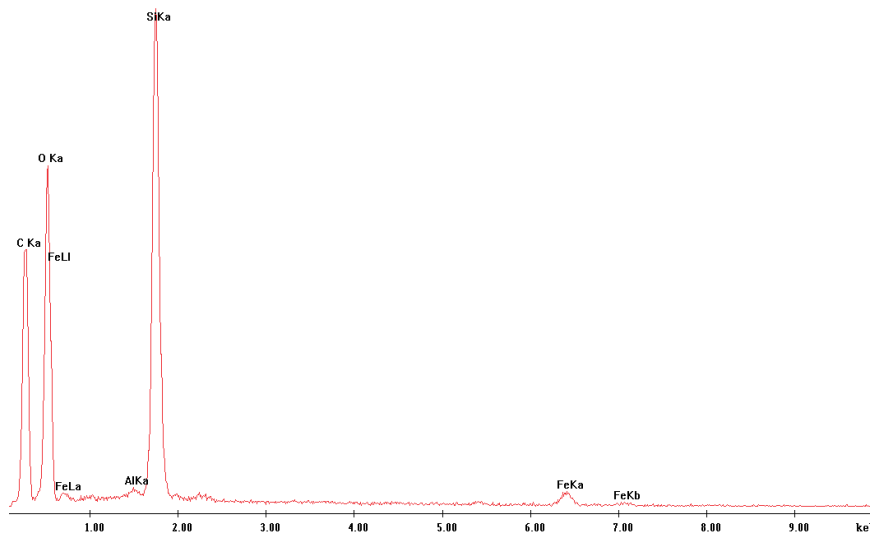


Rys. 2. Rentgenogram pyłu opadającego pobranego w odległości około 20 m od emitora
 Fig. 2. X-ray photograph of falling dust sample taken at a distance of about 20 metres from emission source



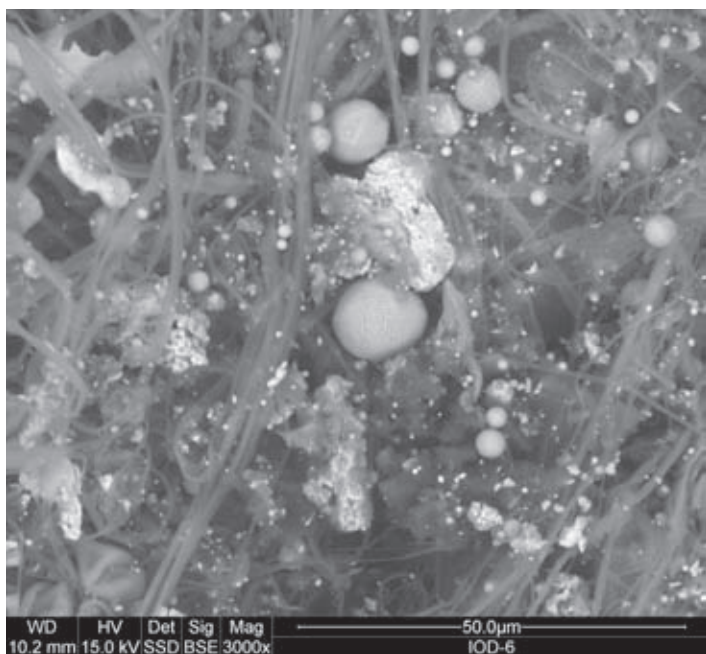
Rys. 3. Rentgenogram próbki pyłu zawieszzonego pobranego na granicy zakładu (około 200 m od emitora)

Fig. 3. X-ray photograph of suspended dust sample taken at the foundry plant border (at a distance of about 200 metres from emission source)



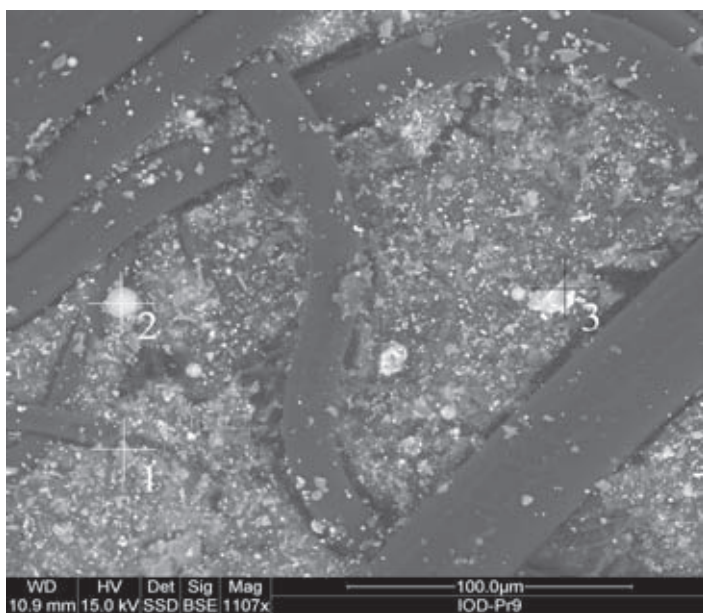
Rys. 4. Mikroanaliza ziarna 3 (fot. 2)

Fig. 4. Microanalysis of grain 3 (Photo 2)



Fot. 1. Pył opadający zatrzymany w filtrze

Photo 1. Falling dust retained on filter



Fot. 2. Pył zawieszony zatrzymany w filtrze. Oznaczono ziarna, dla których dokonano mikroanalizy

Photo 2. Suspended dust retained on filter. Note marked grains on which the microanalysis was made

Omówienie wyników

Zastosowana w badaniach metoda proszkowa DSH pozwala na analizę fazową nawet drobnych pyłów (o średnicy ziaren poniżej 10 μm), posiada jednak ograniczenia ilościowe.

Metodę tę można stosować do identyfikacji poszczególnych odmian polimorficznych, jeżeli stanowią 1–10% masy próbki, przy czym możliwość ich oznaczania jest również uzależniona od udziału maskujących je faz.

W badanych próbkach pyłu całkowitego pobranych w pobliżu (do około 30 m) emitorów odlewni stwierdzono obecność wysokotemperaturowej odmiany krzemionki - krystobalitu, który powstał wskutek oddziaływania wysokiej temperatury na warstwę masy formierskiej przylegającej do gorącego odlewu. Występowanie tej fazy wskazuje odlewnię jako źródło pyłu.

Obecności krystobalitu nie stwierdzono w pozostałych próbkach pyłu całkowitego, jak również zawieszonego, co jednak może być także związane z oznaczalnością zastosowanej metody.

Niskotemperaturowa odmiana polimorficzna krzemionki - α -kwarc - występuje w 7 z 9 pobranych próbek pyłu całkowitego i zawieszonego. W pyłe zawieszonym stwierdzono jej obecność w odległości 120–200 m od źródeł emisji, przy czym sądząc po niskiej intensywności piku jest to ilość nieznaczną.

Obecności krzemionki nie stwierdzono zastosowaną metodą rentgenograficzną w dwóch próbkach pyłu zawieszonego.

We wszystkich próbkach pyłu zawieszonego oraz dwóch pyłu opadającego stwierdzono obecność magnetytu z domieszką chromu, a także fazy FeC, co oznacza, że zakład jest również źródłem pyłów metalicznych, które występują w towarzystwie krzemionki. Wyniki badań rentgenograficznych potwierdzają zdjęcia mikroskopowe, na których są wyraźnie widoczne duże ilości faz metalicznych.

Fazy metaliczne obecne w próbkach pyłów pochodzą z oczyszczalni i zawierają tlenki metali wchodzących w skład danego stopu odlewniczego.

Podziękowania

Badania wykonano w ramach pracy statutowej Instytutu Odlewnictwa pt.: "Próba określenia zasięgu oddziaływania na środowisko odlewni piaskowych na podstawie identyfikacji odmian polimorficznych kwarcu występujących w pyłach emitowanych z procesów odlewniczych", zlec. 7001/00.

Literatura

1. Holtzer M.: Regulacje prawne w Unii Europejskiej w zakresie krzemionki krystalicznej, Przegląd Odlewnictwa, 2007, nr 7–8, s.358–361
2. Foundry Heath Hazards, Australian Government Publishing Service, Canberra, 1989
3. Silica, Crystalline (Respirable Size)*, Report on carcinogens, Eleventh edition
4. Goerlich E.: Chemia krzemianów, PWN, Łódź, 1962

Recenzent: prof. dr hab. Mariusz Holtzer