

**Aspekt ekologiczny mas formierskich z nowymi spoiwami nieorganicznymi
w procesie zalewania form ciekłym metalem**

**The ecological aspect of moulding sands with new inorganic binders in the process
of pouring moulds with liquid metal**

Irena Izdebska-Szanda¹, Maria Żmudzińska², Janusz Faber², Katarzyna Perszewska²

¹*Instytut Odlewnictwa, Zakład Technologii, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków*

²*Instytut Odlewnictwa, Zespół Laboratoriów Badawczych, Laboratorium Ochrony Środowiska, ul. Zakopiańska 73,
30-418 Kraków*

¹*Foundry Research Institute, Department of Technology, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków*

²*Foundry Research Institute, Complex Research Laboratories, Environmental Protection Laboratory, ul. Zakopiańska 73,
30-418 Kraków*

E-mail: irena.szanda@iod.krakow.pl

Streszczenie

Jednym z czynników wpływających na tendencje rozwojowe w zakresie mas formierskich dla odlewnictwa jest ochrona środowiska. Dlatego przy ocenie technologii należy uwzględnić skład stosowanych materiałów oraz emisję substancji szkodliwych podczas poszczególnych etapów procesu produkcyjnego. Spoiwa stosowane w odlewnictwie ulegają ciągłym zmianom wynikającym z potrzeby uzyskiwania odlewów o coraz lepszej jakości, poprawy wydajności i ochrony środowiska. Wyzwaniom tym wychodzi naprzeciw opracowane przez nas nowe spoiwo nieorganiczne, przeznaczone do wykonywania odlewów ze stopów metali nieżelaznych.

W artykule przedstawiono wyniki badań emisji zanieczyszczeń z procesu wykonywania odlewów z aluminium oraz z mosiądzu, z zastosowaniem mas formierskich z nowymi spoiwami nieorganicznymi. Określone stężenia emitowanych związków chemicznych były podstawą do obliczenia wskaźników narażenia, które porównano z wartościami dopuszczalnymi. Pozwoliło to na ocenę oddziaływania zastosowanych mas na środowisko pracy. Wyniki badań były odnoszone do wyników badań uzyskiwanych przy stosowaniu mas ze spoiwami organicznymi.

Badania realizowane były w ramach projektu POIG.01.01.02-00-015/09 „Zaawansowane materiały i technologie”.

Słowa kluczowe: masy formierskie, modyfikowane spoiwa nieorganiczne, środowisko pracy

Abstract

One of the factors which influence development tendencies within the scope of moulding sands used in foundry practice is environmental protection. Hence, while assessing technologies, the composition of utilised materials and emissions of harmful substances during particular stages of the production process should be taken into account. Binders used in foundry practice undergo constant transformations which result from the needs of achieving casts of higher quality, from improved efficiency and environmental protection. These challenges are met by our newly developed inorganic binder, which is designated for making casts of non-ferrous metal alloys.

In the article presented are the results of research on pollution emissions in the process of making casts of aluminium and brass, with the use of moulding sands with new inorganic binders. Determined concentrations of released chemical compounds were the basis to calculate exposure indicators which were compared with allowable values. It allowed the assessment of the impact of the utilised moulding sands on the work environment. The results of our research were compared against results achieved with the use of moulding sands with organic binders.

The research was conducted within the project POIG.01.01.02-00-015/09 “Advanced materials and technologies”.

Key words: moulding sands, modified inorganic binders, work environment

Wprowadzenie

Spoivo nieorganiczne, jakim jest uwodniony krzemian sodu, należy do grupy spoiw ekologicznych, jednak jego wysoka wytrzymałość końcowa (resztkowa), a tym samym utrudniona wybijalność powoduje, że przegrywa ono ze spoiwami organicznymi, szczególnie z żywicami furanowymi [1].

Jednak coraz bardziej restrykcyjne wymagania dotyczące ochrony środowiska powodują, że coraz większego znaczenia nabierają te technologie, które przy zapewnieniu wymaganych parametrów technologicznych, są najmniej szkodliwe dla otoczenia [2, 3–6].

Celem realizowanego projektu strukturalnego jest wprowadzenie do wykonywania form i rdzeni nowych, modyfikowanych chemicznie spoiw nieorganicznych [7, 8], które poprzez poprawę wybijalności i regenerowalności sporządzanych z nimi mas umożliwią szersze stosowanie tych spoiw do odlewania stopów metali nieżelaznych, przy zachowaniu ich ekologicznego charakteru [9, 10].

Spoiva nieorganiczne mogą wyeliminować lub ograniczyć emisję związków organicznych.

Z tego powodu, z nowymi gatunkami spoiw, opracowanymi w ramach projektu [7, 8], przeprowadzone zostały badania, pozwalające na ocenę wpływu modyfikacji chemicznej uwodnionego krzemianu sodu na destrukcję termiczną masy formierskiej w aspekcie środowiska pracy.

Badania własne

Wytypowane do badań ekologicznych, nowe (opracowane w ramach projektu) gatunki spoiw, to:

- spoiwo „A” modyfikowane syntetycznym polimerem termoplastycznym;
- spoiwo „B” modyfikowane kopolimerem otrzymanym metodą polimeryzacji emulsyjnej.

Spoiva do badań laboratoryjnych wykonane zostały u producenta spoiw nieorganicznych – Vitrosilicon S.A. w Iłowej.

Z zastosowaniem wytypowanych spoiw nieorganicznych (modyfikowanych uwodnionych krzemianów sodu) oraz utwardzacza estrowego w postaci dwuocztanu glikolu etylenowego (flodur1) wykonywano masy formierskie zawierające 2,5 cz.wag. spoiwa oraz 10% utwardzacza (w stosunku do masy spoiwa).

Jako masę porównawczą ze spoiwem organicznym, zastosowano masę formierską z żywicą furanową X850 (żywica mocznikowo-furfurylowa stabilizowana formaldehydem) w ilości 0,9 cz.wag. utwardzanej utwardzaczem 100T3 (roztworem wodnym kwasu paratoluenosulfonowego) w ilości 0,45 cz.wag.

Masy formierskie wykonywane były w oparciu o piasek kwarcowy z kopalni Szczakowa (obecnie DB Schenker) 1K o frakcji głównej 0,20/0,40/0,315.

Introduction

Inorganic binder, which is aqueous sodium silicate, belongs to the group of ecological binders, however its high compression strength (residual strength), and at the same time worse knock out properties cause it to be worse than organic binders, especially when compared with furan resins [1].

However, more restrictive requirements regarding environmental protection cause that more important are the technologies which provide the required technological parameters and are least harmful for the environment [2, 3–6].

The aim of the executed structural project is the introduction of new, chemically modified inorganic binders [7, 8], which improve knocking out properties and reclaimability of moulding sands made with the use of the said binders, into making moulds and cores, which would allow a wider use of these binders for casting non-ferrous metal alloys, at the same time maintaining their ecological character [9, 10].

Inorganic binders may eliminate or reduce the emission of organic compounds.

That is why, with the new types of binders, developed within the project [7, 8], research was conducted which allows the assessment of the impact of a chemical modification of aqueous sodium silicate on thermal destruction of moulding sand in the aspect of the work environment.

Own research

New types of binders (developed within the project) selected for the research are as follows:

- binder “A” modified with synthetic thermoplastic polymer;
- binder “B” modified with copolymer obtained with the method of emulsion polymerisation.

Binders for laboratory tests were prepared in the production plant of a producer of inorganic binders – Vitrosilicon SA in Iłowa.

With the use of the selected inorganic binder (modified aqueous sodium silicate) and ester hardener in the form of ethylene glycol diacetate (flodur1) moulding sands were made which contained 2.5 parts by weight of binder and 10% of hardener (in relation to the mass of moulding sand).

As comparative moulding sand with organic binder, moulding sand with furan resin X850 (urea-furfur resin stabilised with formaldehyde) was used in the amount of 0.9 parts by weight hardened with hardener 100T3 (water solution of p-Toluenesulfonic acid) in the amount of 0.45 parts by weight.

Moulding sands were made on the basis of quartz sand from the sand quarry Szczakowa (currently DB Schenker) 1K with the main fraction 0.20/0.40/0.315.

Ocenę ekologiczną przedmiotowych mas przeprowadzono poprzez zastosowanie ich do wykonywania form testowych i badania pozwalające na określenie emisji zanieczyszczeń gazowych w procesie zalewania, krzepnięcia i stygnięcia metalu. Opracowana procedura testowania mas formierskich pozwoliła na oznaczenie ilości emitowanych związków chemicznych w warunkach zbliżonych do rzeczywistych, porównywalnych do typowego procesu wykonywania odlewów.

Cykl badawczy obejmował dwie serie:

- w serii I formy i rdzenie z mas opisanych powyżej (na bazie nowych spoiw nieorganicznych i dla porównania na bazie żywicy furanowej) zalewano stopem aluminium (odlewy ze stopu AK9),
- w serii II formy i rdzenie z mas na bazie wytypowanych spoiw zalewano mosiądzem (odlewy ze stopu MO59).

Wykonywane testowe formy odlewnicze (rys. 1) miały wymiary 320 x 250 x 100/100 mm.

The ecological assessment of the moulding sands in question was carried out by their application in making test moulds and research which allowed determination of gaseous pollution during the process of pouring, solidification and cooling of metal. The developed procedure for testing moulding sands enabled to determine the amounts of released chemical compounds under conditions similar to real ones and comparable with a typical process of making casts.

The research cycle included two series:

- in series I moulds and cores made of moulding sands described above (on the basis of new inorganic binders, and for comparison on the basis of furan resin) were poured with aluminium alloy (casts made of AK9 alloy),
- in series II moulds and cores made of moulding sands on the basis of selected binders were poured with brass (casts made of MO59 alloy).

Test moulds (Fig. 1) had the following dimensions 320 x 250 x 100/100 mm.



Rys. 1. Formy testowe (fot. I. Izdebska-Szanda)

Fig. 1. Test moulds (photo I. Izdebska-Szanda)



Rys. 2. Zalewanie form testowych (fot. I. Izdebska-Szanda)

Fig. 2. Pouring test moulds (photo I. Izdebska-Szanda)

Fotografie zamieszczone powyżej (rys. 2) przedstawiają zalewanie form ciekłym metalem na stanowisku testowym. Temperatura ciekłego stopu AK9 przed wyjęciem tygla z pieca i zalaniem form wynosiła 730°C, masa metalu w formie po wykonaniu odlewu wynosiła około 3,0 kg. Temperatura ciekłego stopu MO59 przed wyjęciem tygla z pieca i zalaniem form

The photographs above (Fig. 2) present pouring moulds with liquid metal at the test stand. The temperature of liquid AK9 alloy before taking the crucible out of the furnace and pouring moulds was 730°C, the mass of metal in the mould after making the cast was approx. 3.0 kg. The temperature of liquid MO59 alloy before taking the crucible out of the furnace and

wynosiła 1130°C, masa metalu w formie po wykonaniu odlewu wynosiła około 8 kg.

Określenie emisji zanieczyszczeń gazowych

Metodę poboru zanieczyszczeń gazowych na stanowisku badawczym przedstawiają fotografie poniżej (rys. 3). Przygotowaną formę zalewano ciekłym metalem i natychmiast po zakończeniu tej operacji przykrywano przygotowanym stożkiem (kapturem) osłonowym.

pouring moulds was 1130°C, the mass of metal in the mould after making the cast was approx. 8 kg.

Determining emissions of gaseous pollution

The method for collecting gaseous pollution at the research stand is presented in photos below (Fig. 3). A prepared mould was poured with liquid metal, and immediately after this procedure was finished the mould was covered with a prepared protective cone (hood).



Rys. 3. Stanowisko badawcze do badań ekologicznych (fot. I. Izdebska-Szanda)

Fig. 3. The research stand for ecological research (photo I. Izdebska-Szanda)

Próby powietrza dla oznaczenia stężeń wybranych związków chemicznych wydzielających się podczas zalewania formy ciekłym metalem i stygnięcia metalu pobierano przy wylocie gazów z zastosowanego stożka osłonowego, stosując płuczki z roztworami pochłaniającymi (fenol, formaldehyd, amoniak) oraz rurki wypełnionej sorbentem, wynikającym z zastosowanej metody analitycznej. Oznaczenie stężeń tlenku węgla, tlenku azotu, ditlenku azotu oraz ditlenku siarki wykonano metodą bezpośredniego pomiaru.

Do poboru prób powietrza do oznaczania stężeń fenolu, formaldehydu, amoniaku, kwasu octowego i glikolu etylenowego zastosowano aspiratory GilAir3, do oznaczania stężeń benzenu, toluenu, ksylenu, furfurołu, WWA, octanu etylu oraz aldehydu octowego – aspiratory Gilian LFS-113DC.

Pobrane próby powietrza poddano analizie chemicznej. Oznaczenie stężeń fenolu, formaldehydu oraz amoniaku wykonano metodą spektrofotometryczną (spektrofotometr Marcel s330), natomiast benzenu, toluenu, ksylenu, furfurołu, WWA, kwasu octowego, glikolu etylenowego, octanu etylu oraz aldehydu octowego metodą chromatograficzną (chromatograf typ Perkin Elmer Autosystem XL).

Oznaczenie stężenia tlenku węgla, tlenku azotu i ditlenku azotu wykonano miernikami typ Multigas III, natomiast stężenie ditlenku siarki oznaczono miernikiem typ SafeLog 100.

Wyniki przeprowadzonych badań na doświadczalnym stanowisku wykonywania odlewów z aluminium (seria I) oraz z mosiądzu (seria II), zamieszczone

Samples of air, for the determination of concentrations of selected chemical compounds which are released while pouring moulds with liquid metal and cooling, were taken at the outlet of gases from the applied protective cone, using washers with absorbing solutions (phenol, formaldehyde, ammonia) and a pipe filled with absorbent which resulted from the applied analytical method. The determination of concentrations of carbon oxide, nitrogen oxide, nitrogen dioxide and sulphur dioxide was carried out with the use of the direct measurement method.

In order to take samples of the air for the determination of concentrations of phenol, formaldehyde, ammonia, acetic acid and ethylene glycol GilAir3 air sampling pumps were used, for the determination of concentrations of benzene, toluene, xylene, furfural, PAH, ethyl acetate, and acetaldehyde – Gilian LFS-113DC air sampling pumps.

Taken samples of the air underwent chemical analysis. The determination of phenol, formaldehyde and ammonia concentrations were conducted with the use of the spectrophotometric method (spectrophotometer Marcel s330), whereas benzene, toluene, xylene, furfural, PAH, acetic acid, ethylene glycol, ethyl acetate, and acetaldehyde with the use of the chromatographic method (chromatograph Perkin Elmer Autosystem XL).

The determination of concentrations of carbon oxide, nitrogen oxide, nitrogen dioxide was carried out with the use of Multigas III meter, whereas the concentration of sulphur dioxide was determined with the use of SafeLog 100 meter.

w tabelach 1 i 2, stanowiły podstawę do obliczenia wskaźników narażenia i odniesienia ich do wartości normatywnych.

Najwyższe dopuszczalne stężenia oznaczanych substancji w powietrzu na stanowiskach pracy określone są w Rozporządzeniu Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29.11.2002 r. oraz w jego zmianach [10].

Określenie wskaźników narażenia

Podstawą do obliczenia wskaźników narażenia C_w (stężeń średnich ważonych dla zmiany roboczej) oraz wartości współczynników łącznego narażenia [11] były oznaczone stężenia związków chemicznych emitowanych z procesu zalewania form ciekłym metalem oraz krzepnięcia i stygnięcia metalu.

Wskaźnik narażenia to wskaźnik liczbowy charakteryzujący ekspozycję pracownika na substancję szkodliwą, obliczany na podstawie wyników jej oznaczeń w powietrzu na stanowisku pracy i stosowany w celu porównania z wartością normatywu higienicznego (NDS).

Gdy pracownik narażony jest jednocześnie lub kolejno na więcej niż jedną substancję o podobnym charakterze działania toksycznego, obliczane jest łączne narażenie. Odstępstwa od tego postępowania dotyczą przypadków działania antagonistycznego lub rakotwórczego. Toteż do oceny łącznego narażenia nie były brane pod uwagę związki rakotwórcze: benzen oraz WWA, emitowane podczas zalewania ciekłym metalem masy furanowej, a także formaldehyd oraz aldehyd octowy, emitowane z badanych mas na bazie spoiw nieorganicznych.

Współczynnik łącznego narażenia obliczany jest jako suma ilorazów stężeń poszczególnych substancji i odpowiadających im wartości NDS, i nie powinien przekraczać wartości równej 1.

Obliczone wartości współczynników łącznego narażenia, zamieszczone w tabelach 1 i 2, są równocześnie ich krotnościami.

NDS – najwyższe dopuszczalne stężenie – jest to wartość średnia ważona stężenia, którego oddziaływanie na pracownika w ciągu 8-godzinnego dobowego i przeciętnego tygodniowego wymiaru czasu pracy, przez okres jego aktywności zawodowej nie powinno spowodować ujemnych zmian w jego stanie zdrowia oraz w stanie zdrowia jego przyszłych pokoleń.

NDSCh – najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe – jest to wartość średnia stężenia, które nie powinno spowodować ujemnych zmian w stanie zdrowia pracownika, jeżeli występuje w środowisku pracy nie dłużej niż 15 minut i nie częściej niż 2 razy w czasie zmiany roboczej, w odstępie czasu nie krótszym niż 1 godzina.

The results of conducted research at the experimental stand for making aluminium casts (series I) and brass (series II), compiled in Tables 1 and 2, constituted a basis for the calculation of exposure indicators and the comparison to normative values.

Maximum allowable concentrations of the determined substances in the air at workplaces are stipulated in the Regulation of the Minister of Labour and Social Policy as of 29.11.2002 and in its amendments [10].

The determination of the exposure indicator

The basis for the calculation of exposure indicators C_w (average weighted concentrations for a working shift) and the values of coefficients of total exposure [12] were determined concentrations of released chemical compounds from the process of pouring moulds with liquid metal, as well as metal solidification and cooling.

The exposure indicator is a numerical indicator which characterises exposure to a harmful substance, calculated on the basis of results from its determination in the air at the work place and used in order to compare it with the value of the hygienic standard (MAC).

When an employee is exposed, at once or in a sequence, to more than one substance with a similar toxicity character, the total exposure is calculated. Exceptions to this procedure are related to cases of antagonistic or carcinogenic reactions. Thus, for the assessment of the total exposure the following carcinogenic compounds were not taken into account: benzene and PAH, which are released while pouring liquid metal into furan moulding sand, as well as formaldehyde and acetaldehyde, which are released from researched moulding sands made on the basis of inorganic binders.

The indicator of the total exposure is calculated as a sum of quotients of concentrations of particular substances and corresponding MAC values; what is more, it should not exceed the value of 1.

The calculated values of the total exposure coefficient, presented in Tables 1 and 2 are at the same time their multiples.

MAC – maximum allowable concentration – is the average weighted concentration value, whose impact on an employee during an 8-hour working day and average weekly working time, through the period of his/her professional activity should not cause negative changes to his/her health and the state of health of his/her offspring.

MAMC – maximum allowable momentary concentration – is the average concentration value, which should not cause negative changes in an employee's health, if it occurs in the work environment no longer than 15 minutes and not more often than twice per working shift, in an interval no shorter than 1 hour.

Tabela 1. Emisja zanieczyszczeń wydzielających się podczas wykonywania odlewów z aluminium (seria I) w odniesieniu do wartości dopuszczalnych
 Table 1. The emission of pollution released while pouring aluminium casts (series I) in relation to allowable values

Rodzaj badanej masy formierskiej / Type of researched moulding sand	Emitowany związek chemiczny / Released chemical compound	Wskaźnik narażenia / Exposure indicator mg/m ³	NDS / Maximum allowable concentration (MAC) mg/m ³	Krotność NDS / MAC multiple	Stężenia chwilowe / Momentary concentration mg/m ³		NDSCh/ Maximum allowable momentary concentration (MAMC) mg/m ³	Krotność/Multiple		Współczynnik narażenia / Maximum allowable concentration (MAC)
								NDSCh/ Maximum allowable momentary concentration (MAMC)	*NDSP/ Threshold limit value (TLV)	
Masa na bazie spoiwa A / Moulding sand on the basis of binder A	formaldehyd / formaldehyde	0,6	0,5	1,2	0,5	0,5	1,0	0,5	0,5	1,5
	kwasy octowe / acetate acid	0,4	15	0,03	0,6	0,7	30	0,02	0,02	
	glikol etylenowy / ethylene glycol	9,9	15	0,7	34,6	9,7	50	0,7	0,2	
	aldehid octowy / acetaldehyde	2,9	5	0,6	7,7*	3,9*	45*	0,2*	0,1*	
	tlenek węgla / carbon oxide	9,5	23	0,4	9,6	9,6	117	0,08	0,08	
	tlenek azotu / nitrogen oxide	0,16	3,5	0,05	0,17	0,13	7,0	0,02	0,02	
	diolek azotu / nitrogen dioxide	0,22	0,7	0,31	0,19	0,19	1,5	0,20	0,20	
	formaldehyd / formaldehyde	1,1	0,5	2,2	0,8	0,5	1,0	0,8	0,5	
	kwasy octowe / acetate acid	0,6	15	0,04	0,6	0,6	30	0,02	0,02	
	glikol etylenowy / ethylene glycol	23	15	1,5	61,7	32,0	50	1,2	0,6	
Masa na bazie spoiwa B / Moulding sand on the basis of binder B	aldehid octowy / acetaldehyde	1,2	5	0,2	6,5	2,4	45*	0,14*	0,05*	2,3
	tlenek węgla / carbon oxide	9,3	23	0,4	10,8	9,6	117	0,09	0,08	
	tlenek azotu / nitrogen oxide	0,15	3,5	0,04	0,13	0,13	7,0	0,02	0,02	
	diolek azotu / nitrogen dioxide	0,22	0,7	0,31	0,19	0,19	1,5	0,13	0,13	

Masa z żywicą furanową / Moulding sand with furan resin	fenol/phenol	1,9	7,8	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	amoniak/ammonia	12,3	14	0,9	10,5	10,0	28	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	
	tlenek węgla / carbon oxide	10,8	23	0,5	13,1	13,9	117	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12	
	tlenek azotu / nitrogen oxide	0,55	3,5	0,16	0,62	0,62	7,0	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	
	ditiLENek azotu / nitrogen dioxide	0,35	0,7	0,50	0,43	0,43	1,5	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	
	ditiLENek siarki / sulphur dioxide	4,0	1,3	3,1	3,3	3,3	2,7	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	
	benzen/benzene	4,6	1,6	2,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	toluen/toluene	31,4	100	0,3	49,5	34,9	200	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
	ksylen/xylene	4,5	100	0,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	furfurol/furfural	12,0	30	0,4	11,9	12,4	60	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
	WWA/PAH	0,00005	0,002	0,025	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	* Podana wartość dotyczy najwyższego dopuszczalnego stężenia pułapowego (NDSP) / The given value regards threshold limit value													

6,1

Tabela 1. Emisja zanieczyszczeń wydzielających się podczas wykonywania odlewów z mosiądzu (seria II) w odniesieniu do wartości dopuszczalnych
 Table 2. The emission of pollution released while pouring brass casts (series II) in relation to allowable values

Rodzaj badanej masy formierskiej / Type of researched moulding sand	Emitowany związek chemiczny / Released chemical compound	Wskaźnik narażenia / Exposure indicator mg/m ³	NDS / Maximum allowable concentration (MAC) mg/m ³	Krotność NDS / MAC multiple	Stężenia chwilowe / Momentary concentration mg/m ³		NDSCh/ Maximum allowable momentary concentration (MAMC) mg/m ³	Krotność/Multiple		Współczynnik łącznego narażenia / Maximum allowable concentration (MAC)
								NDSCh/ Maximum allowable momentary concentration (MAMC)	*NDSP/ Threshold limit value (TLV)	
Masa na bazie spoiwa A / Moulding sand on the basis of binder A	formaldehyd / formaldehyde	0,4	0,5	0,8	0,5	0,5	1,0	0,5	0,5	6,9
	kwasy octowe / acetate acid	0,2	15	0,01	0,5	0,4	30	0,02	0,01	
	glikol etylenowy / ethylene glycol	10,3	15	0,7	16,1	13,2	50	0,3	0,3	
	aldehid octowy / acetaldehyde	0,9	5	0,2	1,2*	1,2*	45*	0,03*	0,03*	
	tlenek węgla / carbon oxide	124,8	23	5,4	132,5	112,3	117	1,1	0,9	
	tlenek azotu / nitrogen oxide	0,25	3,5	0,07	0,35	0,31	7,0	0,05	0,04	
	diiotlenek azotu / nitrogen dioxide	0,35	0,7	0,50	0,30	0,30	1,5	0,20	0,20	
	formaldehyd / formaldehyde	0,5	0,5	1,0	0,5	0,5	1,0	0,5	0,5	
	kwasy octowe / acetate acid	0,4	15	0,03	0,5	0,5	30	0,02	0,02	
	glikol etylenowy / ethylene glycol	2,1	15	0,14	23,8	18,0	50	0,5	0,4	
Masa na bazie spoiwa B / Moulding sand on the basis of binder B	aldehid octowy / acetaldehyde	1,4	5	0,3	4,2	3,9	45*	0,09*	0,09*	2,8
	tlenek węgla / carbon oxide	51,9	23	2,2	143,6	64,2	117	1,2	0,5	
	tlenek azotu / nitrogen oxide	0,20	3,5	0,06	0,31	0,27	7,0	0,04	0,04	
	diiotlenek azotu / nitrogen dioxide	0,29	0,7	0,41	0,30	0,24	1,5	0,20	0,16	

Masa z żywicą furanową / Moulding sand with furan resin	fenol/phenol	3,9	7,8	0,5	–	–	–	–	–	–	–	–	
	amoniak/ ammonia	15,3	14	1,1	16,0	15,8	28	0,6	0,6	0,6	0,6	–	
	tlenek węgla / carbon oxide	99,4	23	4,4	185,6	144,1	117	1,6	1,6	1,2	1,2	–	
	tlenek azotu / nitrogen oxide	2,82	3,5	0,81	3,51	3,07	7,0	0,50	0,50	0,44	0,44	–	
	ditiLENek azotu / nitrogen dioxide	5,14	0,7	7,3	5,51	5,51	1,5	3,67	3,67	3,67	3,67	–	
	ditiLENek siarki / sulphur dioxide	17,0	1,3	13,1	27,3	21,5	2,7	10,1	10,1	8,0	8,0	–	
	benzen/ benzene	5,0	1,6	3,1	–	–	–	–	–	–	–	–	
	toluen/toluene	17,5	100	0,17	42,8	44,8	200	0,2	0,2	0,2	0,2	–	
	ksylen/xylene	2,4	100	0,02	–	–	–	–	–	–	–	–	
	furfurol/furfural	1,8	30	0,06	1,6	2,0	60	0,03	0,03	0,03	0,03	–	
	WWA/PAH	0,021	0,002	10,5	–	–	–	–	–	–	–	–	
	* Podana wartość dotyczy najwyższego dopuszczalnego stężenia pułapowego (NDSP) / The given value regards threshold limit value												
	27,5												

NDSP – najwyższe dopuszczalne stężenie pułapowe – jest to wartość stężenia, która ze względu na zagrożenie zdrowia lub życia pracownika nie może być w środowisku pracy przekroczona w żadnym momencie.

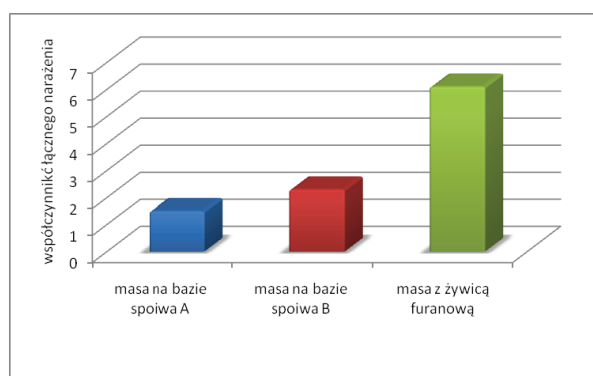
Stężenia chwilowe oraz pułapowe określono, pobierając dwie 15-minutowe próbki w okresie pomiarowym, w którym oczekiwano szczególnie wysokich stężeń oznaczanych substancji.

Celem zilustrowania stopnia szkodliwości badanych mas, na wykresach (rys. 4 i 5) przedstawiono porównanie wartości współczynników łącznego narażenia dla mas wykonywanych w oparciu o nowe, modyfikowane spoiwa nieorganiczne i porównawczej masy z żywicą furanową.

TLV – Threshold limit value concentration – is the concentration value, which because of a threat to health or life of an employee should not be exceeded in the work environment at any time.

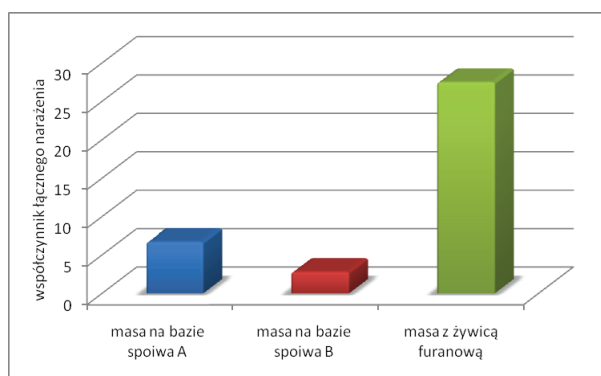
Momentary concentrations and threshold limits were defined taking two 15-minute samples in a measurement period in which especially high concentrations of the determined substances were expected.

In order to illustrate the degree of harmfulness of researched moulding sands, in diagrams (Fig. 4 and 5) are presented a comparison of the total exposure coefficients values for moulding sands made on the basis of new, modified inorganic binders and a comparative moulding sand with furan resin.



Rys. 4. Porównanie wartości współczynników łącznego narażenia pracowników na związki chemiczne emitowane podczas wykonywania odlewów z aluminium (seria I)

Fig. 4. The comparison of the values of the total exposure coefficients of employees to chemical compounds released while making casts of aluminium (series I)



Rys. 5. Porównanie wartości współczynników łącznego narażenia pracowników na związki chemiczne emitowane podczas wykonywania odlewów z miedzi (seria II)

Fig. 5. The comparison of the values of the total exposure coefficients of employees to chemical compounds released while making casts of brass (series II)

Ocena ekologiczna badanych mas w aspekcie normatywów higienicznych

Ocenę ekologiczną badanych mas formierskich przeprowadzono porównując obliczone wartości wskaźników narażenia dla związków chemicznych

The ecological assessment of researched moulding sands in the aspect of hygienic standards

The ecological assessment of researched moulding sands was made on the basis of a compar-

oznaczanych na stanowisku doświadczalnym z wartościami normatywów higienicznych (NDS, NDSCh, NDSP) tych związków.

Wykonywanie odlewów z aluminium (seria I)

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów na stanowisku doświadczalnym wykonywania odlewów z aluminium stwierdzono, że najmniejsze zagrożenie dla pracowników odlewni zatrudnionych na stanowisku zalewacza stwarzają masy na bazie zastosowanych spoiw nieorganicznych. W procesie zalewania form wykonanych:

- z masy na bazie spoiwa nieorganicznego A stwierdzono przekroczenie wartości dopuszczalnej NDS formaldehydu,
- z masy na bazie spoiwa nieorganicznego B stwierdzono przekroczenie wartości dopuszczalnej NDS formaldehydu oraz NDS i NDSCh glikolu etylenowego,
- z masy na bazie żywicy furanowej stwierdzono przekroczenie wartości dopuszczalnej NDS i NDSCh ditlenku siarki oraz NDS benzenu.

Wykonywanie odlewów z mosiądzu (seria II)

Podczas wykonywania odlewów z mosiądzu najmniejszą emisję zanieczyszczeń stwierdzono przy zastosowaniu mas na bazie spoiw nieorganicznych. W procesie zalewania form wykonanych:

- z masy na bazie spoiwa nieorganicznego A stwierdzono przekroczenie wartości dopuszczalnej NDS i NDSCh tlenku węgla,
- z masy na bazie spoiwa nieorganicznego B stwierdzono przekroczenie wartości dopuszczalnej NDS i NDSCh tlenku węgla,
- z masy na bazie żywicy furanowej stwierdzono przekroczenie wartości dopuszczalnej NDS amoniaku, benzenu, WWA oraz NDS i NDSCh tlenku węgla, ditlenku azotu, ditlenku siarki.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że zastosowana metoda badań emisji zanieczyszczeń gazowych na stanowisku doświadczalnym umożliwiła pomiary w warunkach ekstremalnych (bez czynnej sprawnej wentylacji stanowiska), co w znacznym stopniu wpłynęło na wyniki pomiarów. W tych warunkach najlepsza w aspekcie ekologicznym dla wykonywania odlewów z aluminium była masa na bazie spoiwa A. Natomiast dla wykonywania odlewów z mosiądzu – masa na bazie spoiwa B.

Emitowane zanieczyszczenia wpływają ujemnie na zdrowie pracowników. Benzen jest substancją toksyczną i rakotwórczą, działa narkotycznie. WWA to związki toksyczne i rakotwórcze. Amoniak jest toksyczny. Formaldehyd jest substancją toksyczną, drażniącą, prawdopodobnie rakotwórczą. Glikol etylenowy jest szkodliwy. Tlenek węgla, ditlenek azotu i ditlenek siarki to substancje toksyczne, stwarzające poważne zagrożenie zdrowia.

ison of calculated exposure indicator values for chemical compounds determined at the research stand with the values of hygienic standards (MAC, MAMC, and TLV) for these compounds.

Making casts of aluminium (series I)

On the basis of conducted measurements at the experimental stand for making casts of aluminium it was stated that the lowest threat for foundry employees in the position of pourer is posed by moulding sands on the basis of the applied inorganic binders. In the process of pouring moulds wykonanych:

- made of moulding sand on the basis of inorganic binder A the MAC value for formaldehyde was exceeded,
- made of moulding sand on the basis of inorganic binder B the MAC value for formaldehyde, as well as MAC and MAMC values for ethylene glycol were exceeded,
- made of moulding sand on the basis of furan resin the MAC and MAMC values for sulphur dioxide and the MAC value for benzene were exceeded.

Making casts of brass (series II)

While making casts of brass the lowest pollution emission was found while using moulding sands made on the basis of inorganic binders. In the process of pouring moulds:

- made of moulding sand on the basis of inorganic binder A the MAC and MAMC values for carbon oxide were exceeded,
- made of moulding sand on the basis of inorganic binder B the MAC and MAMC values for carbon oxide were exceeded,
- made of moulding sand on the basis of furan resin the MAC value for ammonia, benzene, PAH, as well as the MAC and MAMC values for carbon oxide, nitrogen dioxide, sulphur dioxide were exceeded.

It should be noticed that the applied method for researching emissions of gaseous pollution at the experimental stand allowed making measurements under extreme conditions (without functioning and working ventilation at the stand), which significantly influenced the measurement results. Under these conditions considering the ecological aspect of making casts of aluminium moulding sand on the basis of binder A was the most favourable. Whereas for making casts of brass – moulding sand on the basis of binder B.

The released pollution negatively influences the health of employees. Benzene is a toxic and carcinogenic substance with a narcotic effect. PAH are toxic and carcinogenic substances. Ammonia is toxic. Formaldehyde is a toxic, irritating and probably carcinogenic substance. Ethylene glycol is harmful. Carbon

Reasumując, w świetle przeprowadzonych badań i otrzymanych wyników, najmniejszą szkodliwość w aspekcie środowiska pracy wykazują masy na bazie nowych modyfikowanych spoiw nieorganicznych. Organiczne dodatki modyfikujące nie wpłynęły niekorzystnie na te masy w aspekcie ich oddziaływania na środowisko pracy. Głównym źródłem zanieczyszczeń emitowanych z badanych mas na bazie nowych spoiw nieorganicznych jest stosowany utwardzacz estrowy (dwuocian glikolu etylenowego).

Pod wpływem wysokiej temperatury następuje między innymi utlenianie glikolu etylenowego do formaldehydu, a w dalszym etapie rozkładu składników dwuocianu glikolu etylenowego w wysokiej temperaturze powstaje tlenek węgla.

Podsumowanie

1. Zastosowana metoda pomiarów pozwoliła na określenie maksymalnej ilości emitowanych zanieczyszczeń gazowych z badanych mas formierskich.
W warunkach rzeczywistych procesu zalewania form należy spodziewać się mniejszych stężeń emitowanych substancji z uwagi na stosowane w większości odlewni urządzenia ochrony środowiska (odciągi stanowiskowe).
2. Źródłem zanieczyszczeń emitowanych z badanych mas na bazie nowych spoiw nieorganicznych jest stosowany utwardzacz estrowy.
3. Dla ograniczenia emisji szkodliwych substancji z procesów odlewniczych należy dążyć do stosowania spoiw ekologicznych.

Podziękowanie

W artykule przedstawiono wyniki części badań prowadzonych w ramach projektu POIG.01.01.02-00-015/09 "Zaawansowane materiały i technologie", Obszar VII Zadanie 3 „Ekologiczne technologie formy i rdzenia dla odlewów z metali nieżelaznych wraz z ich recyklingiem i utylizacją” współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej i budżetu państwa.

Literatura/References

1. Holtzer M. (2002). Kierunki rozwoju mas formierskich i rdzeniowych ze spoiwami nieorganicznymi w aspekcie zmniejszenia negatywnego oddziaływania na środowisko. *Archiwum Odlewnictwa* 2(3), 50–56.
2. Holtzer M., Grabowska B. (2008). Nowoczesne masy ze spoiwami nieorganicznymi. *XI Konferencja Odlewnicza Technical 2008*. Nowa Sól: Technical Sp. z o.o., 93–98.
3. Izdebska-Szanda I. (2009). Moulding sand with silicate binder characterized by beneficial technological and ecological properties. Poznań: Faculty of Mechanical Engineering and Management, Poznań University of Technology, unpublished doctoral dissertation.

oxide, nitrogen dioxide and sulphur dioxide are toxic substances which pose a serious health threat.

All things considered, in light of the conducted research and achieved results, the lowest harmfulness in the aspect of the work environment is found in moulding sands made on the basis of new, modified inorganic binders. Organic modifying additions did not negatively influence these moulding sands in the aspect of their impact on the work environment. The main source of pollution released from the researched moulding sands made on the basis of inorganic binders is the applied ester hardener (ethylene glycol diacetate).

Under the influence of high temperature there takes place, moreover, oxidation of ethylene glycol to formaldehyde, and in the further stage the decomposition of ethylene glycol diacetate at high temperature and carbon oxide is formed.

Summary

1. The applied measurement method determined the maximum amount of gaseous pollution released from the researched moulding sands. Under real conditions of the pouring process lower concentrations of released substances should be expected due to the environmental protection devices used in the majority of foundries (exhaust extractors).
2. The source of pollution released from the researched moulding sands made on the basis of inorganic binders is the applied ester hardener.
3. In order to reduce emissions of harmful substances in the foundry process the tendency should be to use ecological binders.

Acknowledgements

The article presents results of investigation which constitutes a section of research under the project POIG.01.01.02-00-015/09 "Advanced materials and technologies", Target area VII Task 3. "Ecological technologies of mould and core for casts from non-ferrous metals together with their recycling and utilisation" co-financed by EU funds and the national budget.

4. Jelinek P., Skuta R. (2003). Modified sodium silicates – a new alternative for inorganic foundry binders. *Materials Engineering* 10(3), 283 (in Czech).
5. Vasková I., Bobok L. (2002). Some knowledge of the water glass modification by the phosphate compounds. *Acta Metallurgica Slovaca* 8(2), 161–167 (in Slovak).
6. Izdebska-Szanda I., Szanda M., Matuszewski S. (2011). Technological and ecological studies of moulding sands with new inorganic binders for casting of non-ferrous metal alloys. *Archives of Foundry Engineering* 11(1), 43–48.
7. Izdebska-Szanda I., Baliński A. (2011). New generation of ecological silicate binders. *Procedia Engineering* 10, 887–893, <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.146>.
8. Multi-author work (2005). *A guide for the best available techniques (BAT) – recommendations for foundry sector*. Ministerstwo Środowiska.
9. Multi-author work (2005). *Integrated Pollution Prevention and Control Reference Document on Best Available Techniques in the Smitheries and Foundries Industry*.
10. 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, Dziennik Ustaw Nr 217, poz.1833, zał. 1A wraz ze zmianami.
11. PN-Z-04008-7:2002 Ochrona czystości powietrza. Pobieranie próbek. Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników oraz zmiana PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004.

