

BADANIA ZAWARTOŚCI PYŁU OGÓLEM I WĘGLOWODORÓW WYŻSZYCH W GAZACH ODPROWADZANYCH Z PROCESU PRZYGOTOWANIA TWORZYW DO PRODUKCJI DROBNYCH WYROBÓW WĘGLOWYCH I GRAFITOWYCH

Marian MAZUR, Marek BOGACKI, Robert OLENIACZ, Przemysław SZCZYGLÓWSKI
Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geodezji Górniczej i Inżynierii Środowiska,
Katedra Kształtowania i Ochrony Środowiska, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
mmazur@agh.edu.pl

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów stężeń substancji stałych, w tym pyłu ogółem, substancji smołowych, wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) oraz całkowitego węgla organicznego w fazie stałej, w gazach odlotowych z procesu mieszania tworzyw, stosowanych do produkcji drobnych wyrobów węglowych i grafitowych. Badaniami objęto dwa rodzaje tworzyw: typu HCC i Rubba, różniące się zasadniczo sposobem przygotowania, w tym zakresem temperatur, do których są podgrzewane tworzywa w poszczególnych etapach mieszania oraz czasem trwania całego procesu. Z uwagi m.in. na stosowanie w tym procesie ciekłych lepiszczy, z mieszalników odprowadzane są znaczne ilości substancji smołowych w fazie ciekłej i stałej, w tym też wielu rodzajów WWA.

1. Wstęp

Wyroby z węgla uszlachetnionego i grafitu znajdują szerokie zastosowanie przemysłowe i komercyjne (elektrody, łożyska samosmarujące, pierścienie do pomp wysokociśnieniowych i głębinowych, tygle hutnicze, szczotki do urządzeń elektromechanicznych, anteny do telefonów komórkowych itp). Produkcja ich przebiega wieloetapowo. W pierwszej kolejności następuje przygotowanie wsadu suchego oraz tzw. lepiszcza. Następnie ma miejsce mieszanie mieszanki (tworzywa) w odpowiednio do tego celu skonstruowanych mieszalnikach, formowanie kształtu wyrobu na prasowni, spiekanie, impregnacja, grafityzowanie w grafitowni oraz obróbka finalna (maszynowa) produktu [1].

W referacie przedstawiono wyniki pomiarów zawartości substancji stałych w gazach odlotowych unoszonych z procesu przygotowania dwóch różnych tworzyw (typu HCC i Rubba), stosowanych do produkcji drobnych wyrobów węglowych i grafitowych. Pomiaru prowadzono w SGL ANGRAPH w Nowym Sączu dla fazy mieszania tworzyw w okresie od momentu zalania masy ciekłymi komponentami do momentu rozładunku mieszarki [2].

2. Charakterystyka procesu mieszania tworzyw

Mieszanie tworzyw typu HCC i Rubba w SGL ANGRAPH odbywa się w specjalnych, ogrzewanych mieszarkach, w ściśle kontrolowanych warunkach. Stosowana procedura mieszania zależy od rodzaju przygotowywanego tworzywa. Proces mieszania rozpoczyna się zasypaniem surowców stałych do mieszarki. Następnie włączane są promienniki grzewcze opalane gazem ziemnym, których celem jest podgrzanie mieszanych surowców stałych do odpowiedniej temperatury (około 150°C w przypadku tworzywa HCC i 110°C w przypadku tworzywa Rubba). Podgrzewanie surowców stałych do wyznaczonej temperatury trwa ok. 3 godziny. Czas ten zależy głównie od początkowej temperatury mieszarki w czasie zasypywania surowców stałych, temperatury otoczenia oraz od stopnia otwarcia przepustnicy

w kanale, odprowadzającym gazy odlotowe z mieszarki. Po osiągnięciu właściwej temperatury następuje zalewanie suchej masy lepiszczem, które trwa zwykle kilka minut. Po zalaniu ma miejsce dalszy proces mieszania i podgrzewania masy, przy czym grzanie mieszalnika odbywa się jedynie przy pomocy promienników zlokalizowanych w dnie mieszarki. Podgrzewanie masy odbywa się do momentu, aż osiągnie ona temperaturę $215\pm 5^{\circ}\text{C}$ w przypadku tworzywa HCC lub $127\pm 5^{\circ}\text{C}$ w przypadku tworzywa Rubba. Proces ten trwa zwykle 4-5 godzin dla tworzywa HCC i 1-3 godzin dla tworzywa Rubba. Wówczas wyłączone zostają wszystkie promienniki, podgrzewające mieszarkę. Dalsze ogrzewanie masy do temperatury końcowej, która powinna wynosić $230\pm 5^{\circ}\text{C}$ w przypadku tworzywa HCC i $135\pm 5^{\circ}\text{C}$ w przypadku tworzywa Rubba, odbywa się już na zasadzie odbioru ciepła przez masę od rozgrzanej mieszarki [2].

3. Metodyka badań

W ramach badań wykonano pomiary stężeń substancji stałych, w tym pyłu ogółem, substancji smołowych, WWA oraz całkowitego węgla organicznego w fazie stałej (TOC) w gazach odlotowych z procesu mieszania tworzyw HCC i Rubba.

Pomiar stężenia i strumienia masy pyłu w gazach odlotowych wykonano metodą grawimetryczną zgodnie z PN-Z-04030-7:1994, przy pomocy automatycznego pyłomierza grawimetrycznego typu EMIOTEST 2592. Poboru próbek zapyłonego gazu dokonywano przy pomocy sondy aspiracyjnej z wewnętrzną separacją pyłu, stosując jako materiały filtracyjne filtry o średnicy 50 mm (1 seria) oraz gilzy (2 seria), wykonane z mikrowłókna szklanego. Dodatkowo podczas 2 serii pomiarowej pobierano na rurkach adsorpcyjnych, wypełnionych żywicą XAD-2, próbki gazów odlotowych do oznaczeń substancji smołowych, WWA oraz TOC. Przed rurkami adsorpcyjnymi stosowano wykrapłacz oleju.

Zawartość smoły w próbkach pobranych na filtrach i na żywicy XAD oznaczono metodą grawimetryczną, według procedury [3]. Sączki i żywice ekstrahowano dichlorometanem przez 8 godzin w aparacie Soxhleta. Uzyskane ekstrakty zagęszczano do objętości 10 ml, odparowując rozpuszczalnik w aparacie Kuderna-Danischa. Uzyskane ekstrakty dzielono na dwie części. Jedną część przeznaczano do oznaczenia zawartości WWA i całkowitego węgla organicznego (TOC) w związkach, o zakresie temperatur wrzenia od około 100 do 300°C , natomiast z drugiej części ekstraktu oznaczano zawartość smoły – czyli związki organiczne o temperaturze wrzenia 300°C i wyższej.

Oznaczenie zawartości WWA w ekstraktach chlorometanowych próbek pobranych na sączkach i żywicach wykonano metodą chromatografii gazowej. Stosowano chromatograf gazowy HP6890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID) i kolumną kapilarną HP DB5 o długości 30 m pracującą z programowanym wzrostem temperatury $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ od 40°C do 280°C . Analizę próbek na zawartość sumy związków organicznych prowadzono metodą chromatografii gazowej według procedury [4]. Probki ekstraktów do oznaczenia TOC analizowano na kolumnie o długości 1 m, z programowanym wzrostem temperatury $15^{\circ}/\text{min}$ od 40°C do 280°C , przy przepływie argonu równym $30\text{ cm}^3/\text{min}$. Probkę odparowywano w temperaturze 260°C ; temperatura pracy detektora FID wynosiła 300°C .

3. Wyniki badań

Wyniki pomiarów stężeń analizowanych substancji stałych przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Tabela 1. Stężenia pyłu ogółem oraz substancji smołowych w gazach odlotowych z procesu mieszania tworzyw HCC i Rubba *

Nr serii pomiarowej	Parametr	Stężenie [g/m ³ _u]	
		Pył ogółem	Substancje smołowe
Tworzywo HCC			
1**	Wartość średnia	44,73	34,65
	Wartość minimalna	17,9	13,51
	Wartość maksymalna	89,9	69,93
2***	Wartość średnia	3,34	2,5
	Wartość minimalna	0,65	0,52
	Wartość maksymalna	5,51	4,1
Tworzywo Rubba			
1**	Wartość średnia	2,49	1,5
	Wartość minimalna	0,95	0,41
	Wartość maksymalna	3,53	2,91
2***	Wartość średnia	7,76	3,97
	Wartość minimalna	5,96	3,02
	Wartość maksymalna	10,9	5,68

* w gazie suchym w warunkach odniesienia: T_u = 273 K, p_u = 101,3 kPa

** pobór próbek pyłu na filtrach o średnicy 50 mm

*** pobór próbek pyłu na gilzach

Tabela 2. Stężenia WWA w gazach odlotowych z procesu mieszania tworzyw HCC i Rubba*

Parametr	Tworzywo HCC						Tworzywo Rubba					
	Seria 1**			Seria 2***			Seria 1**			Seria 2***		
	śr.	min.	max.	śr.	min.	max.	śr.	min.	max.	śr.	min.	max.
Suma WWA, mg/m ³ _u	10,26	3,5	20,21	0,46	0,031	0,779	1,51	0,26	2,57	0,51	0,44	0,603
w tym:												
Naftalen, µg/m ³ _u	858,3	183	2184	126,1	0	228,6	1041	65,5	1625	50,1	0	150,4
Acenaftylen, µg/m ³ _u	129,1	99,01	153,2	0	0	0	2,45	0	6,06	0	0	0
Acenaften, µg/m ³ _u	3615	1098	8414	0	0	0	137,9	89,7	206	15,2	0	45,7
Fluoren, µg/m ³ _u	363,8	94,5	872,2	29,3	0	95,0	43,93	32,4	53,4	15,2	0	45,7
Fenantren, µg/m ³ _u	2697	6,27	4437	23,6	0	94,8	201,8	51,4	471	25,5	0	59,2
Antracen, µg/m ³ _u	1511	295,2	3648	0	0	0	24,04	8,13	49,9	0	0	0
Fluoranten, µg/m ³ _u	310,4	11,18	463,7	15,04	0	79,74	31,76	5,61	77,4	106	73,2	144,2
Piren, µg/m ³ _u	353,5	234,5	586	0	0	0	16,88	3,45	40,9	0	0	0
Benzo(a)antracen, µg/m ³ _u	320,7	90,5	581,8	202,1	0	503,2	9,72	0,68	26,9	0	0	0
Chryzen, µg/m ³ _u	62,78	21,14	118,7	0	0	0	2,29	0,69	5,23	0	0	0
Benzo(b)fluoranten, µg/m ³ _u	15,16	6,08	29,15	0	0	0	0,655	0,16	1,59	0	0	0
Benzo(k)fluoranten, µg/m ³ _u	13,31	4,8	25,4	22,0	0	62,0	0,654	0,14	1,65	38,1	0	84,3
Benzo(a)piren, µg/m ³ _u	9,35	4,22	16,76	0	0	0	0,451	0,09	1,12	0	0	0
Indeno(1,2,3-cd) piren, µg/m ³ _u	3,03	1,38	5,56	27,22	0	50,41	0,121	0,03	0,29	0	0	0
Dibenzo(ah)antracen, µg/m ³ _u	1,34	0,84	2,07	0	0	0	0,081	0,02	0,19	0	0	0
Benzo(gh)terylen, µg/m ³ _u	1,5	0	3,09	14,6	0	79,2	0,087	0	0,24	255	172	308,9

* stężenie w gazie suchym w warunkach odniesienia: T_u = 273 K, p_u = 101,3 kPa

** WWA oznaczone w pyłe pobranym na filtrach o średnicy 50 mm

*** WWA zaadsorbowane na rurkach z żywicą XAD-2

Duże zawartości fazy olejowej w seperowanym na filtryze pyłe w pierwszej serii pomiarowej i związane z tym trudności analityczne spowodowały zmianę materiału filtracyjnego w serii drugiej. W miejsce sączka zastosowano gilzę z mikrowłókna szklanego. Umożliwiło to wydłużenie czasu aspiracji gazów i zwiększenie reprezentatywności wykonanych pomiarów. Dodatkowo w 2 serii pomiarowej pobierano próbki pyłowo-gazowe

do rurek adsorpcyjnych wypełnionych żywicą XAD-2 z wcześniejszym wykropleniem fazy olejowej. Po wyekstrahowaniu zaadsorbowanego materiału organicznego z sączków, gilz, rurek adsorpcyjnych wykonano oznaczenia zawartości w nim substancji smołowych i WWA.

Analiza wyników pomiarów zestawionych w tabelach 1 i 2 wykazała, że podczas mieszania tworzywa HCC istnieje duża zmienność stężeń substancji pyłowych w gazach odlotowych. Bardzo wyraźnie efekt ten jest widoczny dla wyników pierwszej serii pomiarowej. Unos pyłu ogółem oraz substancji smołowych z procesu mieszania tworzywa HCC podczas drugiej serii pomiarowej oraz podczas mieszania tworzywa Rubba (obie serie) cechował się już bardziej ustabilizowanym przebiegiem. Wyliczone stężenia analizowanych substancji były na porównywalnym poziomie. Wyniki pomiarów zawartości WWA w próbkach pobranych z gazów odlotowych na materiale filtracyjnym (seria 1) oraz w rurekach adsorpcyjnych (seria 2), przedstawione w tabeli 2, nie są porównywalne, gdyż w rurekach adsorbowały się jedynie te węglowodory, które nie zostały skondensowane wraz z fazą olejową w wykraplaczu umieszczonym przed rurką, natomiast na filtrze zatrzymane były wszystkie frakcje WWA występujące w fazie stałej.

Gazy unoszone z procesu mieszania poddano również analizie na zawartość TOC w fazie stałej. Średnie wyniki oznaczeń stężeń stałych TOC w badanych gazach odlotowych z mieszania tworzywa HCC i Rubba wynosiły odpowiednio: 42,1 mg/m³ (HCC) i 36,8 mg/m³ (Rubba). Udziały substancji smołowych w TOC w próbkach stałych pobranych na filtrach utrzymywały się w przedziale od około 80 do 94 % (średnia dla tworzywa HCC – 92,5 %, dla tworzywa Rubba – 86,3 %), a zatrzymanych na żywicy XAD-2 w przedziale około 41-74 % (średnia dla tworzywa HCC – 59,4 %, dla tworzywa Rubba – 56,1 %).

Praca wykonana w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.150.171 i umowy nr 5.5.150.693.

Literatura

1. European Commission: Integrated Pollution Prevention and Control. Reference Document on Best Available Techniques in the Non Ferrous Metals Industries. December 2001.
2. Badanie zawartości wybranych zanieczyszczeń w gazach odlotowych z mieszarek w SGL Angraph Sp. z o.o. w Nowym Sączu. Praca zbiorowa pod kierunkiem M. Mazura. Zakład Kształtowania i Ochrony Środowiska AGH, Kraków 2004 (praca niepublikowana).
3. Procedura AEERL/12-9/2/86 „Standardowy tok postępowania przy grawimetrycznej analizie ekstraktów organicznych” na podstawie: Haris J.C i inni, Laboratory Evaluation. Level 1 Organic Analysis Procedure EPA-600/S7-82-048, NTIS PB 82-239, pp 30-36, March 1982 oraz Lentzen D.E., Wagoner D.E. Estes E.D. Gutknecht W. F., IERL-RTP Procedures Manual: Level I Environment Assessments (Second Edition). EPA 6000/7-78/201, NTIS No PB293-795, PP 140-142, October 1978.
4. Procedura AEERL/13-9/25/86 „Zalecany tok postępowania przy analizie na zawartość całkowitą związków organicznych (TOC), możliwych do oznaczenia za pomocą chromatografii gazowej” na podstawie: Lentzen D.E., Wagoner D.E. Estes E.D. Gutknecht W. F., IERL-RTP Procedures Manual: Level I Environment Assessments (Second Edition). EPA 6000/7-78/201, NTIS No PB293-795, PP 140-142, October 1978.